

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-088294

(43)Date of publication of application : 03.04.2001

(51)Int.Cl.

B41J 2/045  
 B41J 2/055  
 B41J 2/16  
 H01L 27/04  
 H01L 21/822  
 H01L 27/10  
 H01L 27/108  
 H01L 21/8242  
 H01L 37/02

(21)Application number : 11-245966

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 31.08.1999

(72)Inventor : MURAI MASAMI

(30)Priority

Priority number : 10292470 Priority date : 14.10.1998 Priority country : JP

11199432 13.07.1999

JP

11203812 16.07.1999

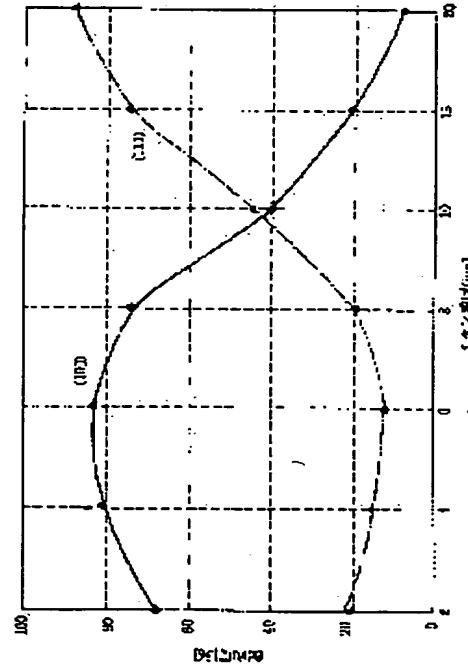
JP

## (54) METHOD FOR MANUFACTURING FERROELECTRIC THIN FILM ELEMENT, INK-JET TYPE RECORDING HEAD, AND INK-JET PRINTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To control a crystal orientation of a ferroelectric thin film in accordance with a use of a ferroelectric thin film element.

SOLUTION: A lower electrode 71 including at least iridium is formed on an undercoat layer 6 essentially consisting of zirconium oxide, and an extremely thin titanium layer 8 is layered on the lower electrode 71. An amorphous film including a metal element and an oxygen element constituting a ferroelectric body is formed on the titanium layer 8. The amorphous film is heat-treated, whereby a crystallized ferroelectric thin film 9 is formed. The ferroelectric thin film 9 is orientated with priority to (100) if a film thickness of the titanium layer when layered is made 2-10 nm, and the ferroelectric thin film 9 is orientated with priority to (111) if the film thickness of the titanium layer is made 10-20 nm.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of

[rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3517876

[Date of registration] 06.02.2004

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-88294  
(P2001-88294A)

(43)公開日 平成13年4月3日(2001.4.3)

| (51)Int.Cl. <sup>1</sup> | 識別記号                               | F I           | データコード*(参考) |           |
|--------------------------|------------------------------------|---------------|-------------|-----------|
| B 4 1 J 2/045            |                                    | H 0 1 L 27/10 | 4 5 1       | 2 C 0 5 7 |
| 2/055                    |                                    |               | 37/02       | 5 F 0 3 8 |
| 2/16                     |                                    | B 4 1 J 3/04  | 1 0 3 A     | 5 F 0 8 3 |
| H 0 1 L 27/04            |                                    |               | 1 0 3 H     |           |
| 21/822                   |                                    | H 0 1 L 27/04 | C           |           |
|                          | 審査請求 有 請求項の数51 O L (全 25 頁) 最終頁に統く |               |             |           |

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| (21)出願番号    | 特願平11-245966            |
| (22)出願日     | 平成11年8月31日(1999.8.31)   |
| (31)優先権主張番号 | 特願平10-292470            |
| (32)優先日     | 平成10年10月14日(1998.10.14) |
| (33)優先権主張国  | 日本 (JP)                 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平11-199432            |
| (32)優先日     | 平成11年7月13日(1999.7.13)   |
| (33)優先権主張国  | 日本 (JP)                 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平11-203812            |
| (32)優先日     | 平成11年7月16日(1999.7.16)   |
| (33)優先権主張国  | 日本 (JP)                 |

|         |   |
|---------|---|
| (71)出願人 | 000002369<br>セイコーエプソン株式会社<br>東京都新宿区西新宿2丁目4番1号 |
| (72)発明者 | 村井 正己<br>長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内        |
| (74)代理人 | 100079108<br>弁理士 稲葉 良幸 (外2名)                  |

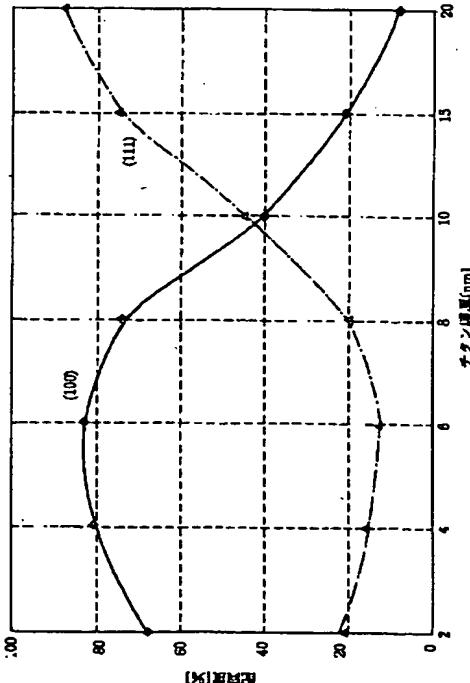
最終頁に統く

(54)【発明の名称】 強誘電体薄膜素子の製造方法、インクジェット式記録ヘッド及びインクジェットプリンタ

## (57)【要約】

【課題】 強誘電体薄膜素子の用途に応じて強誘電体薄膜の結晶配向方位を制御する。

【解決手段】 酸化ジルコニウムを主成分とする下地層6上に少なくともイリジウムを含む下部電極71を成膜し、下部電極71上に極薄のチタン層8を積層する。強誘電体を構成する金属元素及び酸素元素を含む非晶質膜をチタン層8上に形成し、当該非晶質膜を熱処理することで結晶化した強誘電体薄膜9を成膜する。チタン層8を積層する際にその膜厚を2nm～10nmにすれば強誘電体薄膜9は(100)優先配向になり、10nm～20nmにすれば強誘電体薄膜9は(111)優先配向になる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化ジルコニウムを主成分とする下地層に少なくともイリジウムを含む下部電極を成膜する工程、当該下部電極上に極薄のチタン層を積層する工程、及び強誘電体を構成する金属元素及び酸素元素を含む非晶質膜を前記チタン層上に形成し、当該非晶質膜を熱処理することで結晶化した強誘電体薄膜を成膜する工程を備え、前記チタン層を積層する際にその膜厚を調整することで前記強誘電体膜の配向方位を制御することを特徴とする強誘電体薄膜素子の製造方法。

【請求項2】 前記チタン層を積層する際にその膜厚を2 nm以上10 nm未満とすることで前記強誘電体薄膜の優先配向方位を(100)に配向処理することを特徴とする請求項1に記載の強誘電体薄膜素子の製造方法。

【請求項3】 前記チタン層を積層する際にその膜厚を10 nm以上20 nm未満とすることで前記強誘電体薄膜の優先配向方位を(111)に配向処理することを特徴とする請求項1に記載の強誘電体薄膜素子の製造方法。

【請求項4】 前記強誘電体薄膜を成膜する工程は、少なくともチタンと鉛を構成成分とする強誘電体をゾル・ゲル法により成膜する工程であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のうち何れか1項に記載の強誘電体薄膜素子の製造方法。

【請求項5】 前記強誘電体はジルコン酸チタン酸鉛であることを特徴とする請求項4に記載の強誘電体薄膜素子の製造方法。

【請求項6】 前記下部電極を成膜する工程は、イリジウムの単層膜を成膜するか、又は、白金及びイリジウムを用いて前記下地層側から順に、イリジウム層/白金層/白金層/イリジウム層、或いは、イリジウム層/白金層/イリジウム層の積層膜を成膜する工程であることを特徴とする請求項1乃至請求項5のうち何れか1項に記載の強誘電体薄膜素子の製造方法。

【請求項7】 請求項2又は請求項3に記載の方法によって得られた電気機械変換素子。

【請求項8】 請求項7に記載の電気機械変換素子と、当該電気機械変換素子の機械的変位によって内容積が変化する加圧室と、当該加圧室に連通してインク滴を吐出する吐出口とを備えることを特徴とするインクジェット式記録ヘッド。

【請求項9】 前記吐出口は、主走査方向と略平行にライン状に列設されていることを特徴とする請求項8に記載のインクジェット式記録ヘッド。

【請求項10】 請求項8又は請求項9に記載のインクジェット式記録ヘッドを印字機構に備えるインクジェットプリンタ。

【請求項11】 シリコン基板表面或いは振動板膜を介してその上に酸化ジルコニウムを主成分とする下地層を成膜する工程、当該下地層上に少なくともイリジウムを

含む下部電極を成膜する工程、当該下部電極上に膜厚10 nm以上20 nm未満のチタン層を積層する工程、強誘電体を構成する金属元素及び酸素元素を含む非晶質膜を前記チタン層上に形成し、当該非晶質膜を熱処理することで(111)優先配向を有する強誘電体薄膜を成膜する工程、当該強誘電体薄膜上に上部電極を成膜して電気機械変換素子を製造する工程、及び、加圧室に電気機械変換素子の機械的変位を付与することが可能な位置に合わせて電気機械変換素子を分離する工程、を備えるインクジェット式記録ヘッドの製造方法。

【請求項12】 シリコン基板表面或いは振動板膜を介してその上に酸化ジルコニウムを主成分とする下地層を成膜する工程、当該下地層上に少なくともイリジウムを含む下部電極を成膜する工程、当該下部電極上に膜厚2 nm以上10 nm未満のチタン層を積層する工程、強誘電体を構成する金属元素及び酸素元素を含む非晶質膜を前記チタン層上に形成し、当該非晶質膜を熱処理することで(100)優先配向を有する強誘電体薄膜を成膜する工程、当該強誘電体薄膜上に上部電極を成膜して電気機械変換素子を製造する工程、及び、加圧室に電気機械変換素子の機械的変位を付与することが可能な位置に合わせて電気機械変換素子を分離する工程、を備えるインクジェット式記録ヘッドの製造方法。

【請求項13】 前記強誘電体薄膜を成膜する工程は、少なくともチタンと鉛を構成成分とする強誘電体をゾル・ゲル法により成膜する工程であることを特徴とする請求項11又は請求項12に記載のインクジェット式記録ヘッドの製造方法。

【請求項14】 前記強誘電体はジルコン酸チタン酸鉛であることを特徴とする請求項13に記載のインクジェット式記録ヘッドの製造方法。

【請求項15】 前記下部電極を成膜する工程は、イリジウムの単層膜を成膜するか、又は、白金及びイリジウムを用いて前記下地層側から順に、イリジウム層/白金層/白金層/イリジウム層、或いは、イリジウム層/白金層/イリジウム層の積層膜を成膜する工程であることを特徴とする請求項11乃至請求項14のうち何れか1項に記載のインクジェット式記録ヘッドの製造方法。

【請求項16】 請求項2又は請求項3に記載の方法によって製造した強誘電体薄膜素子をキャパシタとする不揮発性強誘電体メモリ素子。

【請求項17】 酸化ジルコニウムを主成分とする下地層に少なくともイリジウムを含む下部電極を成膜する工程、当該下部電極上に膜厚2 nm以上10 nm未満のチタン層を積層する工程、及び、強誘電体を構成する金属元素及び酸素元素を含む非晶質膜を前記チタン層上に形成し、当該非晶質膜を熱処理することで(100)優先配向を有するキャパシタ絶縁膜を成膜する工程を備えた不揮発性強誘電体メモリ素子の製造方法。

【請求項18】 前記キャパシタ絶縁膜を成膜する工程

は、少なくともチタンと鉛を構成成分とする強誘電体をゾル・ゲル法により成膜する工程であることを特徴とする請求項17に記載の不揮発性強誘電体メモリ素子の製造方法。

【請求項19】 前記強誘電体はジルコン酸チタン酸鉛であることを特徴とする請求項18に記載の不揮発性強誘電体メモリ素子の製造方法。

【請求項20】 前記下部電極を成膜する工程は、イリジウムの単層膜を成膜するか、又は、白金及びイリジウムを用いて前記下地層側から順に、イリジウム層／白金層、白金層／イリジウム層、或いは、イリジウム層／白金層／イリジウム層の積層膜を成膜する工程であることを特徴とする請求項17乃至請求項19のうち何れか1項に記載の不揮発性強誘電体メモリ素子の製造方法。

【請求項21】 酸化ジルコニウムを主成分とする下地層上に少なくともイリジウムを含む下部電極を成膜する工程、当該下部電極上に膜厚2 nm以上10 nm未満のチタン層を積層する工程、及び、強誘電体を構成する金属元素及び酸素元素を含む非晶質膜を前記チタン層上に形成し、当該非晶質膜を熱処理することで(100)優先配向を有する強誘電体薄膜を成膜する工程を備えた電気機械変換素子の製造方法。

【請求項22】 前記強誘電体薄膜を成膜する工程は、少なくともチタンと鉛を構成成分とする強誘電体をゾル・ゲル法により成膜する工程であることを特徴とする請求項21に記載の電気機械変換素子の製造方法。

【請求項23】 前記強誘電体はジルコン酸チタン酸鉛であることを特徴とする請求項22に記載の電気機械変換素子の製造方法。

【請求項24】 前記下部電極を成膜する工程は、イリジウムの単層膜を成膜するか、又は、白金及びイリジウムを用いて前記下地層側から順に、イリジウム層／白金層、白金層／イリジウム層、或いは、イリジウム層／白金層／イリジウム層の積層膜を成膜する工程であることを特徴とする請求項21乃至請求項23のうち何れか1項に記載の電気機械変換素子の製造方法。

【請求項25】 酸化ジルコニウムを主成分とする下地層上にイリジウム単体から成る下部電極を成膜する工程、当該下部電極上に膜厚15 nm以上30 nm以下のチタン層を積層する工程、及び強誘電体を構成する金属元素及び酸素元素を含む非晶質膜を前記チタン層上に形成し、当該非晶質膜を熱処理することで結晶化した強誘電体薄膜を成膜する工程を備えた電気機械変換素子の製造方法。

【請求項26】 酸化ジルコニウムを主成分とする下地層上にイリジウム単体から成る下部電極を成膜する工程、当該下部電極上に極薄のチタン層を積層する工程、及び強誘電体を構成する金属元素及び酸素元素を含む非晶質膜を前記チタン層上に形成し、当該非晶質膜を熱処理することで結晶化した強誘電体薄膜を成膜する工程を

備え、前記チタン層の膜厚を15 nm以上30 nm以下に調整することで強誘電体薄膜の優先配向方位を(111)面或いは(110)面に制御することを特徴とする電気機械変換素子の製造方法。

【請求項27】 前記強誘電体薄膜を成膜する工程は、ゾル・ゲル法又はMOD法により成膜する工程であることを特徴とする請求項25又は請求項26に記載の電気機械変換素子の製造方法。

【請求項28】 上部電極と下部電極に挟まれた強誘電体薄膜を備える電気機械変換素子において、当該素子の設置面と前記下部電極の間に形成され、拡散防止性金属を含む合金で形成された密着層と、前記下部電極と前記強誘電体薄膜との間に形成され、前記拡散防止性金属を含む合金で形成された拡散防止層とを備えたことを特徴とする電気機械変換素子。

【請求項29】 前記拡散防止性金属はイリジウム、バラジウム、ロジウム、ルテニウム又はオスミウムから成る群から選択される金属である請求項28に記載の電気機械変換素子。

【請求項30】 前記密着層は前記下部電極を構成する金属と前記拡散防止性金属との合金であることを特徴とする請求項28に記載の電気機械変換素子。

【請求項31】 前記拡散防止層はチタン又はクロムのうちいずれかの密着性金属と前記拡散防止性金属との合金であることを特徴とする請求項28に記載の電気機械変換素子。

【請求項32】 前記下部電極は白金により構成されていることを特徴とする請求項28に記載の電気機械変換素子。

【請求項33】 前記強誘電体薄膜は1 μm以上の厚みに成膜されていることを特徴とする請求項28に記載の電気機械変換素子。

【請求項34】 請求項28乃至請求項33のうちいずれか一項に記載の電気機械変換素子をインクを充填する加圧室の少なくとも一方の面を形成する振動板膜に配置して構成されたことを特徴とするインクジェット式記録ヘッド。

【請求項35】 前記振動板膜は酸化珪素膜と酸化ジルコニウム膜とを積層して構成される請求項34に記載のインクジェット式記録ヘッド。

【請求項36】 請求項34又は請求項35のいずれかに記載のインクジェット式記録ヘッドをインク吐出手段として備えたことを特徴とするインクジェットプリンタ。

【請求項37】 上部電極と下部電極に挟まれた強誘電体薄膜を備えた電気機械変換素子の製造方法において、当該素子の設置面上に密着性金属から成る密着性金属層を成膜する工程、当該密着性金属層上に拡散防止性金属から成る第1拡散防止性金属層を成膜する工程、前記拡散防止性金属層上に前記下部電極を成膜する工程、前記

下部電極上に前記拡散防止性金属から成る第2拡散防止性金属層を成膜する工程、及び前記第2拡散防止性金属層上に前記強誘電体薄膜を成膜しながら当該強誘電体薄膜の焼成を行うことにより、前記密着性金属を前記第2拡散防止性金属層にまで拡散し当該第2拡散防止性金属層の位置に拡散防止層を生じさせ、前記拡散防止性金属と前記下部電極との合金化を促進して前記密着性金属層及び第1拡散防止性金属層の位置に密着層を生じせる焼成工程とを備えた電気機械変換素子の製造方法。

【請求項38】 拡散防止性金属としてイリジウム、パラジウム、ロジウム、ルテニウム又はオスミウムから成る群から選択される金属を使用する請求項37に記載の電気機械変換素子の製造方法。

【請求項39】 前記密着性金属としてチタン又はクロムのうちいずれかを使用する請求項37に記載の電気機械変換素子の製造方法。

【請求項40】 下部電極と強誘電体薄膜とを備える電気機械変換素子において、当該素子の設置面に形成され、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、窒化シリコン又は酸化アルミニウムのうちいずれか一の化合物で成膜された中間層と、前記中間層上に形成される下部電極とを備え、前記下部電極は前記中間層上に設けられる所定の金属とイリジウムとの合金からなる第1層と、前記第1層の上に設けられるイリジウムを含む第2層とを備えていることを特徴とする電気機械変換素子。

【請求項41】 下部電極と強誘電体薄膜とを備える電気機械変換素子において、当該素子の設置面に形成され、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、窒化シリコン又は酸化アルミニウムのうちいずれか一の化合物で成膜された中間層と、前記中間層上に形成される下部電極とを備え、前記下部電極は前記中間層上に設けられる所定の金属を含む第1層と、前記第1層の上に設けられるイリジウムを含む第2層とを備えていることを特徴とする電気機械変換素子。

【請求項42】 前記第2層は焼成時に下層側から拡散してきたイリジウムと焼成前から存在したイリジウムとが分離して構成されている請求項41に記載の電気機械変換素子。

【請求項43】 前記中間層と前記下部電極との間にさらに双方の層と密着する金属による密着層が形成されている請求項40又は請求項41のうちいずれか一項に記載の電気機械変換素子。

【請求項44】 前記下部電極においてイリジウムを含む合金の当該下部電極に占める体積比は2/5以上かつ4/5以下である請求項43に記載の電気機械変換素子。

【請求項45】 請求項40乃至請求項44のいずれか一項に記載の電気機械変換素子が前記設置面である振動板膜上にアクチュエータとして設けられていることを特徴とするインクジェット式記録ヘッド。

【請求項46】 請求項45に記載のインクジェット式記録ヘッドを印字手段として備えていることを特徴とするインクジェットプリンタ。

【請求項47】 下部電極と強誘電体薄膜とを備える電気機械変換素子の製造方法において、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、窒化シリコン又は酸化アルミニウムのうちいずれか一の化合物を使用して当該素子の設置面に中間層を成膜する工程、前記中間層上に下部電極を成膜する工程、前記下部電極上に強誘電体薄膜前駆体を成膜する工程、及び焼成工程を備え、前記下部電極を成膜する工程はイリジウムを使用して第1イリジウム層を形成する工程、前記第1イリジウム層の上に所定の金属を使用して金属層を形成する工程、及び前記金属層の上にイリジウムを使用して第2イリジウム層を形成する工程を備え、前記焼成工程は前記強誘電体薄膜前駆体の成膜後、750℃以下の温度で焼成することにより前記第1イリジウム層のイリジウムを拡散させ、前記第1イリジウム層と前記金属層とをイリジウムと前記金属とが合金化した合金層に変換する工程であることを特徴とする電気機械変換素子の製造方法。

【請求項48】 下部電極と強誘電体薄膜とを備える電気機械変換素子の製造方法において、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、窒化シリコン又は酸化アルミニウムのうちいずれか一の化合物を使用して圧電体素子の設置面に中間層を成膜する工程、前記中間層上に下部電極を形成する工程、前記下部電極上に強誘電体薄膜前駆体を成膜する工程、及び焼成工程を備え、前記下部電極を成膜する工程はイリジウムを使用して第1イリジウム層を成膜する工程、前記第1イリジウム層の上に所定の金属を使用して金属層を成膜する工程、前記金属層の上にイリジウムを使用して第2イリジウム層を成膜する工程、前記第2イリジウム層上に強誘電体薄膜を成膜する工程を備え、前記焼成工程は前記強誘電体薄膜前駆体の成膜後、750℃より高い温度で焼成することにより、前記第1イリジウム層のイリジウムを拡散させ、前記第1イリジウム層のイリジウムが前記第2イリジウム層に移動させる工程であることを特徴とする電気機械変換素子の製造方法。

【請求項49】 焼成前における前記第1イリジウム層の厚みの、当該下部電極全体の厚みに対する比が、1/3乃至4/5になるように設定して形成する請求項47又は請求項48のうちいずれか一項に記載の電気機械変換素子の製造方法。

【請求項50】 前記下部電極と前記中間層との間に上下の層と密着する金属を使用して密着層を形成する工程をさらに備えている請求項47乃至請求項49のうちいずれか一項に記載の電気機械変換素子の製造方法。

【請求項51】 前記下部電極を形成する工程は焼成前における前記密着層の厚みをd<sub>0</sub>、前記第1イリジウム層の厚みをd<sub>1</sub>、前記金属層の厚みをd<sub>2</sub>、前記第2イリ

ジウム層の厚みを  $d_3$  及び焼成後における前記下部電極全体の厚みを  $d_T$  とした場合に、 $d_T = 3.6 \times d_0 + 2.4 \times d_1 + 0.8 \times d_2 + 2.3 \times d_3$  という関係が満たされるように成膜する工程である請求項 50 に記載の電気機械変換素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は圧電体素子、不揮発性強誘電体メモリ素子、焦電素子等として機能する強誘電体薄膜素子に係り、特に、強誘電体薄膜の配向方位制御技術及び当該素子の下部電極の改良技術に関する。

【0002】

【従来の技術】強誘電性を示す複合酸化物の結晶性材料、例えば、ジルコン酸チタン酸鉛、チタン酸バリウム、ニオブ酸リチウム等には、自発分極、高誘電率、電気光学効果、圧電効果、及び焦電効果等の多くの機能をもつて、広範なデバイス開発に応用されている。例えば、その圧電性を利用して圧電体素子として、高誘電性を利用してFRAM (Ferroelectric Random Access

Memory) やDRAM (Dynamic Random Access Memory) 等のキャパシタに、焦電性を利用して赤外線リニアアレイセンサに、また、その電気光学効果を利用して導波路型光変調器にと、様々な方面で用いられている。このように多様な機能を有する強誘電体薄膜素子を機能素子ともいう。

【0003】このような強誘電体薄膜素子では、強誘電体薄膜の結晶方位によって特性が変化する場合が多い。例えば、ペロブスカイト型結晶構造を有する強誘電体の一種であるチタン酸鉛系強誘電体の多くはその結晶構造が正方晶系であり、c軸方向に自発分極を持つ。このため、c軸を基板と垂直方向に配向させることにより (c軸配向処理)、基板と垂直方向の自発分極を最大にすることができる、かかる特性を利用した強誘電体薄膜素子の性能を最大限に発揮することができる。

【0004】このような理由から、強誘電体薄膜、特にペロブスカイト型結晶構造を有するチタン酸鉛系強誘電体膜を成膜する際には結晶配向の制御が必要になる。更に、これら強誘電体薄膜は結晶面の配向方位に応じて電気的特性が変化するため、強誘電体薄膜素子の用途に応じて配向処理をすることが必要になる。例えば、FRAMのような強誘電体薄膜の分極特性を利用した不揮発性強誘電体メモリ素子においては、(100) 優先配向が好ましいことが知られている。また、電気機械変換素子 (アクチュエータ) として利用される圧電体素子においては、直流駆動をする場合には、駆動電圧領域における圧電定数  $d_{31}$  の特性上、(111) 優先配向が好ましいことが知られている。

【0005】ところで、強誘電体薄膜の結晶配向方位は、自然配向する場合を除いて、強誘電体薄膜の成膜の際に下地になる基板或いは下部電極の結晶方位の影響を

受けけて決定される。このため、下地となる基板或いは下部電極の材料を適切に選択することが強誘電体薄膜の配向制御に必要不可欠になる。強誘電体薄膜素子の基板としてシリコン基板を用い、下部電極と基板の絶縁性を確保するために二酸化珪素膜を成膜するのが一般的であるから、下部電極の特性として、アモルファス膜の上に成膜されても配向性の良い膜になることが要求される。かかる要求を満たす電極として、従来は白金電極が使用されてきた。白金電極はジルコン酸チタン酸鉛と格子定数が整合し、更に、酸化されにくいために誘電体層との界面に酸化白金層を形成せず、素子の性能を劣化させにくいという特性を有している。

【0006】下部電極に関連する技術として、特開平7-245236号公報によれば、下部電極としてイリジウム層或いは白金とイリジウムの合金層を有する構造がPZTと下部電極の格子定数のマッチングに好適であることが報告されている。また、同公報の改良技術として、特開平8-335676号公報によれば、下部電極としてイリジウム層或いは白金とイリジウムの合金層を有する構造において、PZTの成分元素の核 (チタン) を下部電極上に形成すると、核を中心結晶が成長し、PZT膜の緻密性を確保することができると報告されている。

【0007】さらに、下地となる基板に関連する技術として、特開平5-281500号公報には、ニオブ酸リチウム薄膜をサファイア (001) 面単結晶基板上でゾル・ゲル法により成膜する技術が報告されている。かかる技術によれば、基板の結晶性を利用して、強誘電体薄膜の結晶軸を一軸配向させることができる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来技術のように、下部電極 (或いは基板) と強誘電体薄膜の格子定数を整合させる等、下部電極 (或いは基板) による強誘電体薄膜の配向性に影響する条件を最適に設定することで配向性に優れた強誘電体薄膜を成膜できたとしても、強誘電体薄膜素子の用途に応じて強誘電体薄膜の配向方位を任意に制御することは困難であった。例えば、ゾル・ゲル法でPZT膜を成膜する際の成膜条件を変えてみても、不揮発性強誘電体メモリ素子に好適な (100) 優先配向と、電気機械変換素子を直流駆動する際に好適な (111) 優先配向を任意に制御することは困難であった。

【0009】また、本発明者の鋭意検討により、強誘電体薄膜素子を電気機械変換素子として使用する場合、数  $k\text{ Hz}$  程度の駆動周波数領域 (低周波領域) では強誘電体薄膜を (111) 優先配向にすると圧電定数  $d_{31}$  の値が高くなり、数十  $k\text{ Hz}$  程度の駆動周波数領域 (高周波領域) では強誘電体薄膜を (100) 優先配向にすると圧電定数  $d_{31}$  の値が高くなることが判明した。これは、強誘電体薄膜を (100) 優先配向にすると圧電定

数  $d_{31}$  は駆動周波数に拘わらず、ほぼ一定になるのに対し、強誘電体薄膜を (111) 優先配向にすると駆動周波数が高周波数になるに従い圧電定数  $d_{31}$  の値が小さくなるためであると考えられる。従って、電気機械変換素子の駆動周波数に応じて強誘電体薄膜の配向方位を任意に制御できることが望ましい。

【0010】また、特開平8-335676号公報に開示されている技術によれば、PZTの成分元素の核(チタン)を下部電極上に形成することで核を中心結晶が成長し、PZT膜の緻密性を確保することができるが、下部電極としてイリジウム単体を用い、ゾル・ゲル法でPZT膜を成膜すると、PZT膜の焼成工程の際に下部電極が酸素を含有して膨らんでしまう問題が生じていた。下部電極が酸素を含有すると、硬くて脆くなるため、これをアクチュエータとして使用すると下部電極が破壊してしまう問題があった。

【0011】また、強誘電体薄膜素子を電気機械変換素子として用いる場合、従来では電気機械変換素子と当該素子の設置面との接着性を向上させるために、下部電極と設置面との間にチタン、クロム等の密着層(バッファ層)を設ける構成を採用していた。しかしながら、本願発明者は電気機械変換素子の製造工程の際に、密着層の構成元素、例えば、チタンが熱処理によって拡散し強誘電体薄膜中に移動してしまうことによって、電気機械変換素子の圧電特性を低下させていることを見出した。これは、チタンが強誘電体薄膜中に混入することによって当該膜中の化学量論比がくずれたり、下部電極と強誘電体薄膜の界面に低誘電率層が発生したりするためであると考えられる。

【0012】ところで強誘電体薄膜は自発分極を持ち、外部電場の作用により分極方向を反転させることができるので、この特性を用いて不揮発性メモリを製造することができる。強誘電体薄膜素子をメモリ素子として応用する場合、従来では誘電体薄膜の特性向上や経時劣化を防ぐ目的で白金とイリジウムの合金やイリジウム、酸化イリジウムが強誘電体薄膜に電界を印加するための下部電極として使用されていた。例えば米国特許5122923号、米国特許5191510号、特開平7-245287号にこれらの使用例が報告されている。

【0013】しかし、メモリ素子に用いられている白金とイリジウムとの合金やイリジウム、酸化イリジウムからなる下部電極は、インクジェット式記録ヘッドのように電気機械変換素子として使用する場合には不都合が生じていた。つまり、インクジェット式記録ヘッドでは電気機械変換素子自体を変形させる必要があるが、イリジウムを含む下部電極では、下部電極の硬度が高すぎたり、下部電極中に発生する膜応力が大きすぎるとしたった課題があった。また下部電極と設置面間及び下部電極と強誘電体薄膜間の密着力が劣るという課題があった。

【0014】さらに、第59回応用物理学会学術講演

集、1998年9月15日発行、p450の論文「Ir電極上に堆積したPZTキャバシタのリーク機構の解明」に記載されているように、イリジウムを下部電極として使用した場合に、リーク電流が大幅に増大することが問題になっている。このため、強誘電体薄膜をインクジェット式記録ヘッドのアクチュエータとして使用する場合は、下部電極として白金を使用することが普通であった。

【0015】このため、電気機械変換素子の下部電極には白金が好適であるが、電気機械変換素子の製造工程における強誘電体薄膜中への不純物(例えば、チタン)の混入を防止し、さらに下部電極と設置面間及び下部電極と強誘電体薄膜間の密着力を向上させることのできる構造を備えた下部電極の実現が望まれている。

【0016】また、電気機械変換素子の下部電極として、特開平7-245236号公報に開示されているように白金とイリジウムとの合金を用いた場合や、特開平7-245237号公報に開示されているように酸化イリジウムを用いた場合には、強誘電体薄膜を焼成し、結晶化させる際に、イリジウムを含む下部電極に残留応力が発生し、この残留応力が電気機械変換素子の特性を劣化させるという不都合があった。例えば、下部電極に発生した残留応力が強誘電体薄膜に歪を与え、体積変化率を下げてしまうおそれがあった。

【0017】そこで、本発明は、強誘電体薄膜素子の用途に応じて強誘電体薄膜の結晶配向方位を制御することのできる強誘電体薄膜素子の製造方法を提供することを課題とする。さらには、この製造法によって得られる電気機械変換素子をインク吐出駆動源とするインクジェット式記録ヘッド及びその製造方法並びにインクジェットプリンタを提供することを課題とする。また、本製造法によって得られる強誘電体薄膜素子をキャバシタとする不揮発性強誘電体メモリ及びその製造方法を提供することを課題とする。

【0018】また、本発明は下部電極の材料としてイリジウム単体を用いた場合に、信頼性の高い駆動特性を有する電気機械変換素子の製造方法を提供することを課題とする。

【0019】さらに、本発明は圧電特性を劣化させずに設置面との密着力を向上させることのできる電気機械変換素子、それを用いたインクジェット式記録ヘッド及びインクジェットプリンタを提供することを課題とする。また、本発明は圧電特性を劣化させずに設置面との密着力を維持可能な層構造を有する電気機械変換素子の製造方法を提供することを課題とする。

【0020】また、本発明は焼成時における残留応力が低減されることによって高い圧電特性を備えた電気機械変換素子及びそれを用いたインクジェット式記録ヘッド、プリンタ並びに電気機械変換素子の製造方法を提供することを課題とする。

## 【0021】

【課題を解決するための手段】本発明の強誘電体薄膜素子の製造方法では、酸化ジルコニウムを主成分とする下地層上に少なくともイリジウムを含む下部電極を成膜し、下部電極上に極薄のチタン層を積層する。続いて、強誘電体を構成する金属元素及び酸素元素を含む非晶質膜をチタン層上に形成し、当該非晶質膜を熱処理することで結晶化した強誘電体薄膜を成膜する。このとき、チタン層を積層する際にその膜厚を調整することで強誘電体薄膜の配向方位を制御できることが確認できた。例えば、チタン層の膜厚を2nm以上10nm未満にすれば強誘電体薄膜は(100)優先配向になり、10nm以上20nm未満にすれば強誘電体薄膜は(111)優先配向になることが確認できた。

【0022】従って、チタン層の膜厚を10nm以上20nm未満とすることで、直流駆動若しくは低周波数の駆動に用いる電気機械変換素子として好適な強誘電体薄膜素子が得られ、チタン層の膜厚を2nm以上10nm未満とすることで、高周波数の駆動に好適な電気機械変換素子、或いは不揮発性強誘電体メモリ素子のキャバシタとして好適な強誘電体薄膜素子が得られる。

【0023】強誘電体薄膜は、少なくともチタンと鉛を構成成分とする強誘電体が好ましく、特に、ジルコン酸チタン酸鉛が好適である。また、強誘電体薄膜はゾル・ゲル法により成膜することが好ましい。ゾル・ゲル法によれば、下部電極側から強誘電体薄膜の結晶化が進むため、配向制御に好適である。

【0024】また、下部電極は、イリジウム単層膜又は下地層側から順に、イリジウム層/白金層/白金層/イリジウム層、或いは、イリジウム層/白金層/イリジウム層の積層構造を有する積層膜が好ましい。

【0025】本発明のインクジェット式記録ヘッドは、本発明の製法により得られた電気機械変換素子と、当該電気機械変換素子の機械的変位によって内容積が変化する加圧室と、加圧室に連通してインク滴を吐出する吐出口とを備える。また、本発明にインクジェットプリンタは、本発明のインクジェット式記録ヘッドを印字機構に備える。

【0026】本発明のインクジェット式記録ヘッドの製造方法においては、シリコン基板表面或いは振動板膜を介してその上に酸化ジルコニウムを主成分とする下地層を成膜し、当該下地層上に上述した本発明の製造方法により電気機械変換素子を形成する。そして、加圧室に電気機械変換素子の機械的変位を付与することが可能な位置に合わせて電気機械変換素子を分離する。

【0027】また、本発明の不揮発性強誘電体メモリ素子の製造方法においては、メモリセルのキャバシタを上述した本発明の製造方法により製造する工程を備えることを特徴とする。

【0028】本発明の電気機械変換素子の製造方法は、

酸化ジルコニウムを主成分とする下地層上にイリジウム単体から成る下部電極を成膜する工程、当該下部電極上に膜厚15nm以上30nm以下のチタン層を積層する工程、及び強誘電体を構成する金属元素及び酸素元素を含む非晶質膜を前記チタン層上に形成し、当該非晶質膜を熱処理することで結晶化した強誘電体薄膜を成膜する工程を備える。

【0029】下部電極上に積層されるチタン層の膜厚を15nm以上30nm以下の範囲に調整することで強誘電体薄膜の焼成の際ににおける下部電極への酸素含有を極力抑えることができ、韌性に優れた電気機械変換素子を提供することができる。

【0030】さらに、チタン層の膜厚を上記の範囲に調整することで、強誘電体薄膜の優先配向方位を(111)面或いは(110)面に制御することができる。強誘電体薄膜を成膜する工程は、ゾル・ゲル法又はMOD法が好適である。

【0031】また、本発明の電気機械変換素子は、当該素子の設置面と下部電極の間に成膜され、拡散防止性金属を含む合金で形成された密着層と、下部電極と強誘電体薄膜との間に成膜され、拡散防止性金属を含む合金で形成された拡散防止層とを備えたことを特徴とする。

【0032】例えば、拡散防止性金属はイリジウム、パラジウム、ロジウム、ルテニウム又はオスミウムから成る群から選択される。また例えば、上記密着層は下部電極を構成する金属と拡散防止性金属との合金である。上記拡散防止層は、例えばチタン又はクロムのうちいずれかである密着性金属と拡散防止性金属との合金である。下部電極は、白金により構成されている。

【0033】好ましくは、強誘電体薄膜は1μm以上の厚みに成膜される。これだけの厚さにするためには焼成処理を多数回繰り返す必要があるが、焼成処理を多数回実施しても本発明の拡散防止層によりチタンなどの密着性金属の拡散が防止される。

【0034】本発明のインクジェット式記録ヘッドは本発明の電気機械変換素子をインクを充填する加圧室の少なくとも一方の面を形成する振動板膜に配置して構成したものである。例えば、振動板膜は酸化珪素膜と酸化ジルコニウム膜等とを積層して構成される。さらに本発明のインクジェットプリンタはこのインクジェット式記録ヘッドをインク吐出手段として備えたプリンタである。

【0035】本発明の電気機械変換素子の製造方法は、当該素子の設置面上に密着性金属から成る密着性金属層を成膜する工程と、密着性金属層上に拡散防止性金属から成る第1拡散防止性金属層を成膜する工程と、拡散防止性金属層上に下部電極を成膜する工程と、下部電極上に拡散防止性金属から成る第2拡散防止性金属層を成膜する工程と、第2拡散防止性金属層上に強誘電体薄膜を成膜しながら当該強誘電体薄膜の焼成を行うことにより、密着性金属を第2拡散防止性金属層にまで拡散し当

該第2拡散防止性金属層の位置に拡散防止層を生じさせ、拡散防止性金属と下部電極との合金化を促進して密着性金属層及び第1拡散防止性金属層の位置に密着層を生じさせる焼成工程とを備えたことを特徴とする。

【0036】好ましくは、拡散防止性金属としてイリジウム、パラジウム、ロジウム、ルテニウム又はオスミウムから成る群から選択される金属を使用する。また密着性金属として、チタン又はクロムのうちいずれかを使用する。

【0037】本発明の電気機械変換素子は当該素子の設置面に形成され、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、窒化シリコン又は酸化アルミニウムのうちいずれか一の化合物で形成された中間層と、当該中間層上に形成される下部電極とを備える。そして下部電極は、中間層上に設けられる所定の金属とイリジウムとの合金からなる第1層と、当該第1層の上に設けられるイリジウムを含む第2層とを備えている。

【0038】この構成は、例えば750℃以下という比較的低い温度で焼成し、イリジウムの移動が少ない場合に形成される構造である。

【0039】本発明の他の形態における電気機械変換素子は当該素子の設置面に形成され、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、窒化シリコン又は酸化アルミニウムのうちいずれか一の化合物で成膜された中間層と、中間層上に成膜される下部電極とを備える。そして下部電極は中間層上に設けられる所定の金属を含む第1層と、第1層の上に設けられるイリジウムを含む第2層とを備えている。

【0040】この構成は、例えば750℃より高いという比較的高い温度で焼成し、イリジウムの移動が激しい場合に形成される構造である。

【0041】上記第2層は下層側から拡散してきたイリジウムと当初から存在したイリジウムとが分離して構成されている点に特徴がある。また、中間層と下部電極との間にさらに双方の層と密着する金属による密着層が形成されていてもよい。

【0042】例えば、下部電極においてイリジウムを含む合金の当該下部電極に占める体積比は2/5以上かつ4/5以下になっていることが確かめられる。イリジウムを含む合金は、例えばイリジウムとチタン、酸素などとの合金をいう。

【0043】本発明のインクジェットプリンタは、本発明の電気機械変換素子が設置面である振動板膜上にアクチュエータとして設けられていることを特徴とする。また本発明のインクジェットプリンタはこのインクジェット式記録ヘッドを印字手段として備えていることを特徴とする。

【0044】本発明の電気機械変換素子の製造方法は、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、窒化シリコン又は酸化アルミニウムのうちいずれか一の化合物を使用して当

該素子の設置面に中間層を成膜する工程と、中間層上に下部電極を成膜する工程と、下部電極上に圧電体前駆体膜を成膜する工程と、焼成工程とを備える。

【0045】ここで、下部電極を形成する工程はイリジウムを使用して第1イリジウム層を成膜する工程と、第1イリジウム層の上に所定の金属を使用して金属層を成膜する工程と、金属層の上にイリジウムを使用して第2イリジウム層を成膜する工程とを備え、焼成工程は強誘電体薄膜前駆体の成膜後、750℃以下の温度で焼成することにより、第1イリジウム層のイリジウムを拡散させ、第1イリジウム層と金属層とをイリジウムと金属とが合金化した合金層に変換する工程である。

【0046】本発明の他の形態の電気機械変換素子の製造方法は酸化ジルコニウム、酸化タンタル、窒化シリコン又は酸化アルミニウムのうちいずれか一の化合物を使用して当該素子の設置面に中間層を成膜する工程と、中間層上に下部電極を成膜する工程と、下部電極上に強誘電体薄膜前駆体を成膜する工程と、焼成工程とを備える。

【0047】ここで、下部電極を成膜する工程はイリジウムを使用して第1イリジウム層を成膜工程と、第1イリジウム層の上に所定の金属を使用して金属層を成膜する工程と、金属層の上にイリジウムを使用して第2イリジウム層を成膜する工程と、を備える。

【0048】焼成工程は強誘電体薄膜の成膜後、750℃より高い温度で焼成することにより、第1イリジウム層のイリジウムを拡散させ、第1イリジウム層のイリジウムを第2イリジウム層に移動させる工程である。

【0049】好ましくは、焼成前における上記第1イリジウム層の厚みの、当該下部電極全体の厚みに対する比が、1/3乃至4/5になるように設定して形成する。この範囲にイリジウム層の厚みが存在すると効率よく応力を緩和しうるからである。

【0050】さらに本発明は、下部電極と中間層との間に、上下の層と密着する金属を使用して密着層を成膜する工程をさらに備えていてもよい。

【0051】ここで下部電極を成膜する工程は、焼成前における密着層の厚みを $d_0$ 、第1イリジウム層の厚みを $d_1$ 、金属層の厚みを $d_2$ 、第2イリジウム層の厚みを $d_3$ 及び焼成後における下部電極全体の厚みを $d_T$ とした場合に、 $d_T = 3.6 \times d_0 + 2.4 \times d_1 + 0.8 \times d_2 + 2.3 \times d_3$ という関係が満たされるように成膜する工程である。この関係で成膜した後焼成することによって結晶化後の層の厚みが上記関係のように変化するからである。

【0052】

【発明の実施の形態】発明の実施の形態1. 本実施の形態は強誘電体薄膜素子をインクジェット式記録ヘッドのインク吐出駆動源（電気機械変換素子）として利用する技術に係わるものである。以下、図1乃至図7を参照し

て本実施の形態について説明する。

【0053】図1にインクジェットプリンタの構成図を示す。インクジェットプリンタは、主にインクジェット式記録ヘッド100、本体102、トレイ103、ヘッド駆動機構106を備えて構成されている。インクジェット式記録ヘッド100は、イエロー、マゼンダ、シアン、ブラックの計4色のインクカートリッジ101を備えており、フルカラー印刷が可能なように構成されている。また、このインクジェットプリンタは、内部に専用のコントローラボード等を備えており、インクジェット式記録ヘッド100のインク吐出タイミング及びヘッド駆動機構106の走査を制御し、高精度なインクドット制御、ハーフトーン処理等を実現する。また、本体102は背面にトレイ103を備えるとともに、その内部にオートシードフィーダ（自動連続給紙機構）105を備え、記録用紙107を自動的に送り出し、正面の排出口104から記録用紙107を排紙する。記録用紙107として、普通紙、専用紙、推奨OHPシート、光沢紙、光沢フィルム、レベルシート、官製葉書等が利用できる。

【0054】次に、インクジェット式記録ヘッドの分解斜視図を図2に示す。ここではインクの共通通路が加圧室基板内に設けられるタイプを示す。同図に示すように、インクジェット式記録ヘッドは加圧室基板1、ノズルプレート2及び基体3から構成される。加圧室基板1はシリコン単結晶基板がエッチング加工された後、各々に分離される。加圧室基板1には複数の短冊状の加圧室10が設けられ、全ての加圧室（キャビティ）10にインクを供給するための共通通路12を備える。加圧室10の間は側壁11により隔てられている。加圧室基板1の基体3側にはインク吐出駆動源として電気機械変換素子が取り付けられている。電気機械変換素子は、本発明の製法によって製造した強誘電体薄膜素子であり、電気エネルギーを機械エネルギーに変換する素子である。当該素子は圧電体素子、圧電アクチュエータ或いは微少変位制御素子とも呼ばれる。また、各電気機械変換素子からの配線はフレキシブルケーブルである配線基板4に収束され、プリントエンジン部によって制御される。

【0055】ノズルプレート2は加圧室基板1に貼り合わされる。ノズルプレート2における加圧室10の対応する位置にはインク滴を吐出するためのノズル（吐出口）21が形成されている。ノズル21は印字の際のインクジェット式記録ヘッドの主走査方向と略平行方向にライン状に列設されており、ノズル間のピッチは印刷精度に応じて適宜設定される。例えば、1440 dpi × 720 dpiの解像度を設定すると、ノズル径は極細になるため、超微少のインクドットにより高精細な印字が可能になる。各色のノズル数は、カラー印字精度に応じて定められ、例えば、黒色32ノズル、カラー各色32ノズル等が設定される。基体3はプラスチック等で形成

されており、加圧室基板1の取付台となる。

【0056】インクジェット式記録ヘッドの主要部の断面図を図3（F）に示す。加圧室基板1には加圧室10がエッチング加工により形成されている。加圧室10の上面には振動板膜5及び下地層6を介して電気機械変換素子13が形成されている。電気機械変換素子13の機械的変位は加圧室10内の内容積を変化させ、加圧室10に充填されているインクをノズル21から吐出する。下地層6は電気機械変換素子13を形成する際の下地の役割を担うものであり、特に、本発明の強誘電体薄膜の配向処理において重要な役割をする。下地層6の役割についての詳細は後述する。電気機械変換素子13は下部電極71、チタン層8、強誘電体薄膜9及び上部電極72を備えて構成されている。強誘電体薄膜9は本発明の製造法によって、（111）面方位或いは（100）面方位に優先配向処理されたものである。

【0057】強誘電体薄膜9の種類としては、少なくともチタン、鉛を構成成分に有する誘電体が好ましく、例えば、チタン酸鉛（PbTiO<sub>3</sub>）、ジルコン酸チタン酸鉛（Pb（Zr, Ti）O<sub>3</sub>）、チタン酸鉛ランタン（（Pb, La）TiO<sub>3</sub>）、ジルコン酸チタン酸鉛ランタン（（Pb, La）（Zr, Ti）O<sub>3</sub>）、又は、マグネシウムニオブ酸ジルコニウムチタン酸鉛（Pb（Zr, Ti）（Mg, Nb）O<sub>3</sub>）等が好適である。特に、ジルコン酸チタン酸鉛（PZT）が好適である。

【0058】下部電極71はイリジウムの単層膜で構成されるか、或いは、下地層6側からイリジウム層／白金層、白金層／イリジウム層、イリジウム層／白金層／イリジウム層の積層構造を有している。また、イリジウムと白金の合金としてもよい。イリジウムと白金の含有率を加減することで誘電体薄膜9の格子定数と整合させることができる。上部電極72は、通常電極として用いることができる導電性材料であれば特に限定されるものではなく、例えば、Pt、RuO<sub>2</sub>、IrO<sub>2</sub>等の単層膜又はPt/Ti、Pt/Ti/TiN、Pt/TiN/Pt、Ti/Pt/Ti、TiN/Pt/TiN、Pt/Ti/TiN/Ti、RuO<sub>2</sub>/TiN、IrO<sub>2</sub>/Ir、IrO<sub>2</sub>/TiN等の2層以上の積層膜であってもよい。下地層6と下部電極71間の密着力を向上させるために、極薄のチタン薄膜やクロム薄膜等の適当なバッファ層を介在させてもよい。また、振動板膜5を省略して下地層6に振動板膜の役割を兼ねるように構成してもよい。また、同図に示してないが、電気機械変換素子13及び表面に露出している下地層6の全面を覆うようにバッジベーション膜で被覆してもよい。バッジベーション膜としてフッ素樹脂、シリコン酸化膜、エポキシ樹脂等が好適である。

（実施例）図3を参照しながら本実施の形態の電気機械変換素子の製造工程について、インクジェット式記録ヘッドの主要部の製造工程と併せて説明する。まず、同図

(A) に示すように、加圧室基板1に振動板膜5、下地層6を成膜した。加圧室基板1として、例えば、直径100mm、厚さ220μmのシリコン単結晶基板を用いた。振動板膜5は、1100°Cの炉の中で、乾燥酸素を流して22時間程度熱酸化させ、約1μmの膜厚の熱酸化膜を形成した。この他に、CVD法等の成膜法を適宜選択して成膜してもよい。また、振動板膜5として、二酸化珪素膜に限らず、酸化ジルコニウム膜、酸化タンタル膜、窒化シリコン膜、酸化アルミニウム膜でもよい。次に、下地層6として酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)を成膜するため、ジルコニウムをターゲットとし、酸素ガスの導入による反応性スパッタリング法等で膜厚400nm程度に成膜した。他の成膜法として、酸化ジルコニウムターゲットでRFスパッタリング法で成膜したり、DCスパッタリング法でジルコニウムを成膜した後、熱酸化してもよい。

【0059】次に、下地層6上に下部電極71を成膜した(同図(B))。下部電極71として、下地層6側から白金/イリジウムの積層構造を有するようにそれぞれ膜厚100nm程度に成膜した。この他に、下地層6側からイリジウム/白金、イリジウム/白金/イリジウムとなる積層構造に成膜してもよく、また、イリジウム単体をターゲットとしてスパッタ成膜してもよい。後述する強誘電体薄膜の熱処理工程においてイリジウムの一部は酸化され、白金の柱状結晶の間には酸化イリジウム層が形成される。かかる酸化イリジウムは強誘電体薄膜の酸素の抜け出しを防ぎ、強誘電体薄膜の特性の劣化を防ぐことができる。

【0060】続いて、下部電極71上にチタン層8を積層した(同図(C))。チタン層8の成膜は、DCマグネトロンスパッタ法を利用して、2nm~10nmの範囲で成膜した。かかる範囲に設定する理由については後述する。チタン層8の成膜は、CVD法、蒸着法等の成膜法を利用することもできる。

【0061】次に、チタン層8上に強誘電体薄膜9、上部電極72を成膜した(同図(D))。本実施例では強誘電体薄膜9としてPZT膜をゾル・ゲル法で成膜した。ゾル・ゲル法とは、一般には、金属アルコキシド等の金属有機化合物を溶液系で加水分解、重総合させて金属-酸素-金属結合を成長させ、最終的に焼結することにより完成させる無機酸化物の作製方法である。ゾル・ゲル法の特徴は低基板温度で均一な膜が得られることである。さらに溶液から成膜するため基板との密着性に優れている。特に、本発明ではゾル・ゲル法により強誘電体薄膜を成膜すると、下部電極側から順に上部電極側へ結晶化が進むため、配向方位の制御に優れている。具体的には、基板上に金属有機化合物を含む溶液を塗布し、乾燥したあと焼結を行う。用いられる金属有機化合物としては、無機酸化物を構成する金属のメトキシド、エトキシド、アロボキシド、ブトキシド等のアルコキシドや

アセテート化合物等があげられる。硝酸塩、硫酸塩、過塩素酸塩等の無機塩でも良い。これら化合物から無機酸化物を作製するには加水分解及び重総合反応を進める必要があるため、塗布溶液中には水の添加が必要となる。添加量は系により異なるが多すぎると反応が速く進むため得られる膜質が不均一となり易く、また反応速度の制御が難しい。水の添加量が少なすぎても反応のコントロールが難しく、適量がある。さらに、加水分解の加速触媒や金属原子に配位するキレート剤を添加して反応速度及び反応形態の制御ができる。加速触媒としては一般的の酸及び塩基が用いられる。触媒の種類により膜質が大きく影響される。また、キレート剤としては、アセチルアセトン、エチルアセトアセテート、ジエチルマロネート等があげられる。溶媒としては、上記材料が沈澱しないもの、すなわち相溶性に優れたものが望ましい。溶液濃度は塗布方法にもよるが、スピンドル法の場合、溶液粘度が数cP~数十cPとなるように調整すると良い。コーティングした膜は焼結することにより有機物の脱離及び結晶化が促進される。焼結温度は材料により異なるが、通常の金属酸化物粉末の焼成にかかる温度より低温で作製できる。

【0062】本実施例においては、PZT膜の出発原料として、Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O、Zr(t-OCH<sub>3</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>、Ti(i-OCH<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>の混合溶液を用意した。この混合溶液を1500rpmで0.1μmの厚さにスピンドル法で成膜した。この工程を5回繰り返し、膜厚0.5μmのゲルとした。最後にRTA(Rapid Thermal Annealing)で結晶化した。この処理は650°Cで5分間行った。以上の工程を経て膜厚0.5μmの強誘電体薄膜9が得られた。強誘電体薄膜素子を電気機械変換素子として使用する場合、強誘電体薄膜は特に圧電体膜とも呼ばれる。次に、強誘電体薄膜9上に上部電極72として、白金を100nmの膜厚にDCスパッタ法で成膜した。

【0063】次に、上部電極72上にレジストをスピンドル法で成膜した。レジストは形成されるべき位置に合わせて露光・現像してパターニングする。残ったレジストをマスクとして上部電極72、強誘電体薄膜9、チタン層8及び下部電極71をエッチングし、加圧室が形成されるべき位置に対応して電気機械変換素子13を分離した(同図(E))。続いて、加圧室が形成されるべき位置に合わせてエッチングマスクを施し、平行平板型反応性イオンエッチング等の活性気体を用いたドライエッチングにより、予め定められた深さまで加圧室基板1をエッチングし、加圧室10を形成した(同図(E))。エッチングされずに残った部分は側壁11となる。加圧室基板1のエッチングは、5重量%~40重量%の水酸化カリウム水溶液等の高濃度アルカリ水溶液によるウエットエッチングでも可能である。

【0064】最後に、同図(F)に示すように、樹脂等を用いてノズルプレート2を加圧室基板1に接合した。ノズル21はリソグラフィ法、レーザ加工、FIB加工、放電加工等を利用してノズルプレート2の所定位置に開口することで形成することができる。ノズルプレート2を加圧室基板1に接合する際には、各ノズル21が加圧室10の各々の空間に対応して配置されるよう位置合せする。ノズルプレート2を接合した加圧室基板1を基体3に取り付ければ、インクジェット式記録ヘッドが完成する。

【0065】上述の製造プロセスで成膜した強誘電体薄膜9(PZT膜)について、本発明者はチタン層8の膜厚の変化に対するPZT膜の(100)面と(111)面の配向度[%]をX線回折広角測定法で測定した。測定結果を図4に示す。ここで各面の配向度は、(100)面、(110)面、(111)面の回折強度の和を100としたときの、それぞれ各面の回折強度の割合と定義した。同図に示すように、(111)面の配向比率は、チタン層8の膜厚が2nm～10nmの範囲では、15%～45%であるのに対し、10nm～20nmの範囲では、45%～90%であった。一方、(100)面の配向比率は、チタン層8の膜厚が2nm～10nmの範囲では、40%～90%であるのに対し、10nm～20nmの範囲では、5%～40%であった。

【0066】以上の結果から、強誘電体薄膜素子を電気機械変換素子として用いる場合には、低周波数の駆動領域においては、(111)面が優先配向となる範囲、即ち、チタン層8の膜厚が10nm～20nmの範囲が好ましいことが解る。一方、高周波数の駆動領域において電気機械変換素子として使用する場合や、強誘電体薄膜素子をFRAMやDRAM等のメモリ素子に使用されるキャパシタに用いる場合には、(100)面が優先配向となる範囲、即ち、チタン層8の膜厚が2nm～10nmの範囲が好ましいことが解る。

【0067】但し、用途は上記に限定されるものではなく、使用周波数などに応じて適切な配向を選ぶことが好ましい。例えば、電気機械変換素子をインクジェット式記録ヘッドとして用いる場合、14kHz或いは28kHz程度の駆動周波数領域(高周波領域)では(100)優先配向度が70%、(111)優先配向度が30%程度が好ましいと考えられる。ここで、配向度とは、広角XRD法にて強誘電体薄膜の面方位(XYZ)面の反射強度をI(XYZ)で表したときに、

$I(XYZ) / (I(100) + I(110) + I(111))$

と表されるものとする。

【0068】本発明者は更に、チタン層8の膜厚の変化に対する強誘電体膜9(PZT膜)の圧電定数 $d_{31}$ の変化を測定した。測定は直流駆動で行い、その測定結果を図5に示す。同図に示すように、チタン層8の膜厚が

2nm～10nmの範囲において、圧電定数 $d_{31}$ が170pC/N～200Nであり、チタン層8の膜厚が10nm～20nmの範囲において、圧電定数 $d_{31}$ が200pC/N～220pC/Nであった。以上の結果から、電気機械変換素子を直流駆動する場合には、チタン層8の膜厚が10nm～20nmにおいて圧電特性に優れていることが確認できた。

【0069】また、本発明者は上述の製造プロセスで製造した電気機械変換素子13の膜厚方向における、各成元素の分布をSIMS分析によって測定した。測定結果を図6、図7に示す。図6はチタン層8の膜厚が10nmのときの測定結果であり、図7はチタン層8の膜厚が20nmのときの測定結果である。横軸は時間を表しているが、SIMS分析によって電気機械変換素子13を深さ方向に測定しているため、実質的には膜厚方向における各層、即ち、PZT膜(強誘電体薄膜9)/BE(下部電極71)/ZrO<sub>2</sub>(下地層6)/SiO<sub>2</sub>(振動板膜5)を表している。チタン層8はPZT膜と下部電極の界面に存在している。縦軸は元素の分布量を表している。これらの図を参照して解るように、チタン(Ti)の分布は、PZT膜内において膜厚方向にはほぼ平均的に分布しており、下部電極付近において分布量が増加している。下部電極71上に積層されたチタン層8がPZT膜の結晶化の際に核となって結晶化が進むものと考えられている。

【0070】チタン層8の膜厚を10nm～20nmにすると、強誘電体薄膜9が(111)優先配向になる理由は明らかではないが、本発明者が実験を試みたところ、酸化ジルコニウム膜以外の下地層で上記の効果を得ることのできる膜は未だ発見されていない。従って、酸化ジルコニウム膜が強誘電体薄膜の配向制御に何らかの影響を有しているものと考えられる。また、チタン以外の元素、例えば、鉛やジルコニウム等の強誘電体を構成する他の元素では上記の効果を得ることはできなかつた。チタン層8と同様の機能を有する膜は未だ見出されていない。一方、強誘電体薄膜9の膜厚、下部電極72の膜厚等に拘わらず、チタン層8の膜厚を上記の範囲に設定することで(111)優先配向と(100)優先配向を制御できることが確認できた。

【0071】また、本発明者は、MOD法(Metal Organic Decomposition Process)においても上記の効果を得ることができることを確認した。しかし、ゾル・ゲル法以外の成膜法、例えば、スパッタ法、レーザアブレーション法、CVD法でPZT膜の配向制御を試みたが、上記の効果を得ることはできなかつた。これは、ゾル・ゲル法あるいはMOD法では下部電極側から上部電極側にかけて徐々にPZT膜の結晶化が進行するのに対し、CVD法、スパッタ法等ではPZT膜の結晶化がランダムに進行し、結晶化に規則性がないことが配向制御を困難にしている原因の一つではないかと考えられる。

【0072】本実施の形態によれば、特別な製造設備を必要とせずに、PZT膜の配向方位を制御することができる。しかも、従来の電気機械変換素子の製造プロセスに比べて、下地層及びチタン層の積層プロセスを追加するだけでよいため、PZT膜の配向方位の制御を簡易な手段で実現できる。

【0073】発明の実施の形態2. 強誘電体薄膜は比誘電率が数百から数千と極めて大きく、キャバシタの絶縁膜に用いれば大規模集積回路に好適な小面積、大容量のキャバシタが得られる。強誘電体薄膜は自発分極を持ち、外部電場の作用により分極方向を反転させることができるために、この特性を用いて不揮発性メモリを製造することができる。かかる強誘電体薄膜をキャバシタ絶縁膜とするFRAMは、不揮発性、高速動作、低消費電力、書き換え回数が多い等の従来の不揮発性メモリにはない特長を有する。

【0074】本実施の形態は強誘電体薄膜素子をFRAMメモリセルのキャバシタとして利用する技術に係るものである。具体的には、キャバシタの下地層として酸化ジルコニウムを成膜し、この膜上に下部電極、チタン薄膜、強誘電体薄膜及び上部電極を順次成膜する。上述したように、チタン薄膜の膜厚を2nm～10nm程度にすることで、強誘電体膜を(100)優先配向にし、キャバシタ絶縁膜として良好な膜を得ることができる。以下、図8を参照してFRAMのメモリセルの製造工程について説明する。

(実施例) 同図(A)に示すように、シリコン基板101上に窒化膜( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )を全面に成膜した後、フォトエッチング工程によりアクティブ領域を形成する部分の窒化膜に穴を開け、水蒸気を用いた湿式酸化によりシリコン基板101の露出部を酸化し、LOCOS (Local Oxidation of Silicon) 102を形成した。次に、不要な窒化膜を除去した後、HCl酸化により厚さ150Åのゲート酸化膜を形成した。モノシリラン( $\text{SiH}_4$ )ガスの熱分解により多結晶シリコンを基板表面に堆積し、リン(P)を $10^{21}/\text{cm}^3$ 程度の濃度でイオン打ち込みを行った。その後、フォトエッチングと $\text{CF}_4$ ガス等を用いたドライ・エッチングによって当該多結晶シリコンを同図(A)のように加工し、ゲート電極103を形成した。次に、ゲート電極103をマスクにして砒素(As)をイオン打ち込みし、セルファーラインでソース領域104及びドレイン105領域を形成した。更に、CVD法により燐ガラスを堆積し、層間絶縁膜106を成膜した。

【0075】続いて、同図(B)に示すように、層間絶縁膜106上に下地層6、下部電極71、チタン層8、強誘電体薄膜9及び上部電極72を順次成膜した。下地層6として酸化ジルコニウムをスパッタ法により200nmの膜厚に成膜し、下部電極71として白金/イリジウムの積層構造をそれぞれ100nmの膜厚に成膜し

た。続いて、下部電極71上にDCスパッタ法により、膜厚2nm～10nmのチタン層8を成膜した。さらに、強誘電体薄膜9として、PZT膜をゾル・ゲル法で0.2μmの膜厚に成膜した。この強誘電体薄膜9はキャバシタ絶縁膜として機能するものである。

【0076】次に、同図(C)に示すように、イオンミリング法を用いて上部電極72、強誘電体薄膜9、チタン層8、下部電極71及び下地層6の積層構造のエッチングを行い、層間絶縁膜106を介してゲート電極103上にキャバシタ107を形成した。基板全面を被覆するように、層間絶縁膜108として燐ガラスをテトラ・エチル・オルト・シリケート(TEOS)のプラズマCVD法で堆積し、上部電極72及びドレイン領域105に連通するコンタクトホールを開口した後、アルミ配線109をDCスパッタとフォトプロセス、アルミエッチングプロセスにより形成した。以上の製造工程で得られたFRAMメモリセルのソース領域104はビット線に接続し、ゲート電極103はワード線に接続する。下部電極72はドライブ線に接続する。

【0077】本実施の形態によれば、特別な製造設備を必要とせずに、キャバシタ絶縁膜の配向方位を制御することができる。しかも、従来のFRAMメモリセルの製造プロセスに比べて、下地層及びチタン層の積層プロセスを追加するだけでよいため、キャバシタ絶縁膜の配向方位の制御を簡易な手段で実現できる。発明の実施の形態3. 本実施の形態はイリジウム単体を用いて下部電極を構成する電気機械変換素子の製造技術に関する。本実施の形態では、酸化ジルコニウムから成る下地層上にイリジウム単体から成る下部電極を成膜する。そして、強誘電体薄膜(圧電体膜)の構成元素であるチタン層(チタン核)を下部電極上に積層し、チタン層の膜厚を15nm～30nm程度に調整することで、ゾル・ゲル法による強誘電体薄膜の焼成時における下部電極への酸素の混入を防止するものである。

(実施例) 電気機械変換素子の製造工程の概略は実施の形態1で説明した電気機械変換素子の製造工程とほぼ同じであり、異なる点を中心に説明する。

【0078】まず、図3(A)に示すように、厚さ220μmの加圧室基板1の表面に二酸化珪素膜から成る振動板膜5を1μm、酸化ジルコニウム膜から成る下地層6を400nm積層した。続いて、下地層6と下部電極71との接着性を向上させるために、チタンからなる密着層(同図に図示せず)を下地層6上に10nm程度の膜厚に成膜した。

【0079】そして、イリジウム単体をターゲットとしてスパッタ法により下部電極71を200nm程度の厚みに成膜した後(同図(B))、チタン層8を20nmの厚みに成膜した(同図(C))。さらに、同図(D)、(E)及び(F)に示すように、ゾル・ゲル法で強誘電体薄膜9を成膜し、スパッタ法で上部電極72を成膜して

からこれらの薄膜の積層構造をエッチングすることで加圧室に対応して電気機械変換素子を分離するとともに、加圧室基板1をエッチング加工して加圧室10を形成し、ノズルプレート2を接合した。

【0080】上記の製造工程で得られた電気機械変換素子(本例)と従来の製造工程で得られた電気機械変換素子(従来例)の各特性を表1に示す。両者とも下地層6

の膜厚は400nm、密着層の膜厚は10nm、下部電極(イリジウム電極)71の膜厚は200nmであり、本例の電気機械変換素子のチタン層8の膜厚は20nm、比較例の電気機械変換素子のチタン層8の膜厚は5nmである。

【0081】

【表1】

|             | 本例               | 従来例              |
|-------------|------------------|------------------|
| PZT結晶配向     | (111)面と(110)面の混合 | (111)面と(100)面の混合 |
| 焼成後の下部電極の厚み | 210nm            | 440nm            |
| 圧電定数        | 142pC/N          | 145pC/N          |
| 下部電極のヤング率   | 300GPa           | 250GPa           |
| ヘッド駆動時の破壊率  | 0%               | 7%               |

上記の結果から、従来例では下部電極71の厚みが2倍以上になるのに対して、本例では下部電極71の厚みは10nm増加するに止まった。その原因は、従来例では強誘電体薄膜9の焼成工程において下部電極71中に酸素が取り込まれ、下部電極71の厚みが増すのに対して、本例では下部電極71上に成膜された厚み20nmのチタン層8により下部電極71への酸素の含有を抑止できるためであると考えられる。また、下部電極71に積層されるチタン層8の膜厚を15nm～30nmの範囲にしても同様の効果を得ることができた。また、強誘電体薄膜9の焼成はゾル・ゲル法の他にMOD法でも可能である。

【0082】下部電極71に酸素が含有すると、下部電極71は硬くて脆くなるため、アクチュエータとして使用すると電気機械変換素子が破壊される現象が生じる。同表に示すヘッド駆動時の電気機械変換素子の破壊率を見て解るように、従来例では破壊率7%であるのに対して本例では0%であった。また、本例の下部電極のヤング率の方が向上したことが確認できた。

【0083】また、下部電極71上に積層されたチタン層8の影響により強誘電体薄膜9は(111)面配向と(110)面配向の混合になり、従来の製法で得られる(111)面配向と(100)面配向の混合とは異なる結果が得られた。

【0084】以上、説明したように本実施の形態によれば、イリジウム単体から成る下部電極上に15nm～30nmの膜厚のチタン層を積層することで、ゾル・ゲル法或いはMOD法による強誘電体薄膜の焼成時における下部電極への酸素含有を極力抑えることができるため、下部電極が優れた韌性を示し、信頼性に優れたアクチュエータを実現することができる。発明の実施の形態4、本実施の形態は圧電特性を劣化させずに設置面との密着性を向上させることのできる電気機械変換素子の下部電極の構造に関する。

【0085】図9は本実施の形態に係わる電気機械変換素子を設置面上に形成した場合の層構造を説明する断面図である。同図に示すように、電気機械変換素子40

は、設置面上に、密着層41、下部電極42、拡散防止層43、強誘電体薄膜(圧電体膜)44及び上部電極45が順に積層されて構成されている。設置面は特に限定されるものではないが、本実施形態ではインクジェット式記録ヘッドの振動板(例えば、酸化珪素膜又は酸化珪素膜層と酸化ジルコニウム膜との積層構造)に相当する。

【0086】密着層41は、本発明の電気機械変換素子の製造方法を経て製造されるもので、拡散防止性金属を含む合金で形成されている。拡散防止性金属は、例えばイリジウム(Ir)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)又はオスミウム(Os)のうちいずれかから選択される。これらの金属は、その結晶粒の粒界に沿ってチタンやクロムなどの熱による拡散性の高い金属が移動しようとする場合にその移動を阻止し得る特性を有すると考えられる。密着層41は、上記拡散防止性金属と下部電極を構成する金属との合金を主成分としている。本実施形態では下部電極に白金を使用するので、密着層は白金と上記拡散防止性金属との合金となる。ただしこの密着層の位置に当初形成されていた密着性金属、例えばチタンやクロムも若干残留している。すなわちこの密着層41は、形成当初から組成が一定している層ではなく、熱処理工程を経て元素の移動が生じた結果として生ずる層である。密着層41の厚みは、熱処理前に塗布した密着性金属層と第1拡散防止性金属層との厚みを合わせた厚みとなる。

【0087】下部電極42は、強誘電体薄膜44に電圧を印加する一方の電極であり、導電性を有する材料、例えば白金(Pl)で0.4μm程度の厚みに形成されている。従来品では密着性金属がこの下部電極を通して移動するために0.5μm以上の厚みに形成しておく必要があったが、本実施形態では拡散防止性金属がその役割を担うので、0.2μmと従来より薄く形成しておくことが可能である。上部電極45は、強誘電体薄膜44に電圧を印加する他方の電極となり、導電性を有する材料、例えば白金(Pl)で0.1μm程度の厚みに形成されている。

【0088】拡散防止層43は、拡散防止性金属と密着性金属との合金で形成されている。拡散防止性金属は上記と同様のものであり、例えばイリジウム、パラジウム、ロジウム、ルテニウム又はオスミウムのうちいずれかから選択される。密着性金属とは、熱処理前に密着性金属層として形成されたものであり、例えばチタン又はクロムのうちいずれか1つである。拡散防止層43は、熱処理前に拡散防止性金属で形成され第2拡散防止性金属層が、密着性金属層から移動してきた密着性金属と合金化して結晶となった層である。この拡散防止層43の前身である第2拡散防止性金属層は、熱処理工程において密着性金属が強誘電体薄膜44中に拡散することを防止する機能を果たし、また熱処理工程において強誘電体薄膜44中に存在する鉛や酸素が下部電極42中に抜け出す現象をも防止してきている。このように拡散防止層43は、元素の移動により形成されるものであるため、その厚みは熱処理前に形成された第2拡散防止性金属層と密着性金属層の形成量に応じて変動する。例えば、拡散防止性金属と密着性金属との合金からなる結晶粒の大きさによって微変動する。

【0089】強誘電体薄膜44は、通常の圧電性セラミックスの結晶で構成されている。例えば、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)等の強誘電性圧電性材料や、これにニオブ酸、酸化ニッケル又は酸化マグネシウム等の金属酸化物を添加したもの等が好適である。強誘電体薄膜44の組成は電気機械変換素子の特性、用途等を考慮して適宜選択する。具体的には、チタン酸鉛(PbTiO<sub>3</sub>)、チタン酸ジルコン酸鉛(Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>)、ジルコニウム酸鉛(PbZrO<sub>3</sub>)、チタン酸鉛ランタン((Pb,La),TiO<sub>3</sub>)、ジルコン酸チタン酸鉛ランタン((Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub>)又は、マグネシウムニオブ酸ジルコニウムチタン酸鉛(Pb(Zr,Ti)(Mg,Nb)O<sub>3</sub>)等を用いることができる。また、チタン酸鉛やジルコニウム酸鉛にニオブ(Nb)を適宜添加することで圧電特性に優れた膜を得ることができる。

【0090】強誘電体薄膜の厚みについては、製造工程でクラックが発生しない程度に厚みを抑え、かつ、十分な変位特性を呈する程度に厚く形成する。特に本実施形態では多数回の熱処理を行っても密着性金属が強誘電体薄膜に拡散しない構造となっているので、多数回の熱処理により従来品より厚膜化しておくことが可能である。従来であれば、焼成回数を2回より多くすると密着性金属の拡散により密着性が劣化していたが、本実施形態であれば、焼成回数を4回以上にしても密着性の劣化が生じない。このため強誘電体薄膜44の膜厚を、例えば1μm以上にすることが可能である。

(実施例) 次に、本発明の電気機械変換素子の製造方法を含めたインクジェット式記録ヘッドの製造方法を図10、図11を参照して説明する。まず、シリコン単結晶

基板から成る加圧室基板1の表面に振動板膜5を成膜した(図10(A))。この工程では通常用いる熱酸化法等により、酸素或いは水蒸気を含む酸化性雰囲気中で高温処理し、二酸化珪素からなる熱酸化膜を形成すればよい。この工程により、所定の厚さ(例えば、220μm)の加圧室基板1上に適当な膜厚(例えば、1.0μm)の振動板膜5を成膜した。なお、酸化珪素膜に限らず、酸化ジルコニウム膜、酸化タンタル膜、窒化シリコン膜、酸化アルミニウム膜を形成してもよい。また振動板を酸化珪素膜と酸化ジルコニウム膜等との積層構造に構成してもよい。積層構造にするためには、例えばシリコン単結晶基板上に酸化珪素膜を上記のようにして1μm程度形成した後、ジルコニウム層をスパッタ法又は真空蒸着法等により形成する。そして酸素雰囲気中で高温処理し、酸化ジルコニウム膜を例えば400nm程度の厚みで形成すればよい。

【0091】続いて、振動板膜5上に密着性金属による層50を成膜した(同図(B))。密着性金属とは、チタンやクロムのことをいう。これらの金属は後の強誘電体薄膜44形成時の熱処理によって容易に拡散するが、拡散後に拡散防止層43に移動する他、最終的に密着層41に残留して、下部電極42と振動板膜5とを密着させる役割を担う。密着性金属層50の成膜法としてはスパッタ法、真空蒸着法等を用いればよい。密着性金属層50の膜厚は密着用の金属として十分な量を供給できる程度の厚みにし、かつ多すぎて強誘電体薄膜に拡散しない程度の厚みにする。例えば20nm程度の厚みにする。

【0092】次に、密着性金属層50上に拡散防止性金属の層51を成膜した(同図(C))。この層は、後の熱処理により拡散する密着性金属の一部を残留させ、下部電極42と振動板膜5との密着力を向上させる密着層41として機能するものである。第1拡散防止性金属層51の成膜法としてはスパッタ法、真空蒸着法等を用いる。第1拡散防止性金属層51の厚みは、強誘電体薄膜の方向へ拡散する密着性金属の一部を残留させるに足りる程度の厚みに、例えば20nm程度の厚みに形成する。

【0093】次に、第1拡散防止性金属層51上に下部電極の層42を成膜した(同図(D))。下部電極42の成膜法としてはスパッタ法等を用いた。従来品ではチタンの拡散を防止するために500nm以上の膜厚が必要であったが、本実施形態では拡散防止性金属がチタンの拡散を防止するため、400nm以下の膜厚に形成可能である。

【0094】次に、下部電極42上に拡散防止性金属の層52を成膜した(同図(E))。この層は、後の熱処理により下部電極42を通して拡散してきた密着性金属の拡散を停止させる障壁として機能するものである。第2拡散防止性金属層52の成膜法としてはスパッタ法、

真空蒸着法等を用いることができる。第2拡散防止性金属層52の厚みは、強誘電体薄膜への密着性金属の拡散を停止させるに足りる程度の厚みに、例えば20nm程度の厚みに成膜した。尚、密着性金属層、第1拡散防止性金属層、下部電極及び第2拡散防止性金属層は汚染を防ぐために真空中で連続して形成することが好ましい。

【0095】次に、ゾル・ゲル法により強誘電体薄膜を積層して強誘電体薄膜44を成膜した(同図(F)～図11(H))。強誘電体薄膜の結晶化のための焼成処理により、密着性金属50を第2拡散防止性金属層52にまで拡散させ当該第2拡散防止性金属層52の位置に拡散防止層43を生じさせた。さらにこの工程は、第1拡散防止性金属膜51と下部電極42との合金化を促進して密着性金属層50及び第1拡散防止性金属層51の位置に密着層41を生じさせる工程でもある。

【0096】まず有機金属アルコキシド溶液からなるゾルをスピンドル等の塗布法にて下部電極42上にした。次いで一定温度で一定時間乾燥させ、溶媒を蒸発させた。乾燥後、さらに大気雰囲気下において所定の高温で一定時間脱脂し、金属に配位している有機の配位子を熱分解させ、金属酸化物とした。この塗布→乾燥→脱脂の各工程を所定回数、例えば4回以上繰り返して4層以上の強誘電体薄膜前駆体441～44n(nは塗布回数)を積層した(図10(F)→図11(G)→図10(F)→図11(G)…。これらの乾燥や脱脂により、溶液中の金属アルコキシドと酢酸塩とは配位子の熱分解を経て金属-酸素-金属のネットワークが形成される。一定回数強誘電体薄膜前駆体を積層した後には、さらに一定の雰囲気下で焼成処理をした。この焼成処理によりアモルファス状態のゲルからいざれかの結晶構造を備えたペロブスカイト結晶構造が形成された。

【0097】上記熱処理の過程で、密着性金属層50中のチタンが結晶の粒界に沿って拡散していく。その一部は第1拡散防止性金属層51によって拡散を阻止される。一方下部電極42の白金はこの第1拡散防止性金属層51に向かって若干拡散する。これによって第1拡散性金属層51及び密着性金属層50の位置に、拡散性金属、下部電極を構成する金属及び密着性金属による合金層が形成される。これが密着層41である(図11(H))。

【0098】また、密着性金属層50中のチタンは下部電極42を通過し第2拡散防止性金属層52に到達し、ここで拡散を阻止される。このため第2拡散防止性金属層52の位置には拡散防止金属と密着性金属との合金層が形成される。これが拡散防止層43である(同図(H))。

【0099】次に、強誘電体薄膜44の上に電子ビーム蒸着法、スパッタ法等の技術を用いて上部電極45を形成した(同図(I))。上部電極の材料には白金、イリジウム等を用い、厚みを100nm程度にした。

【0100】以上の工程で電気機械変換素子の原形が完成する。この電気機械変換素子を使用箇所に適した形状にエッチングして整形し上下電極間に電圧を印加可能に製造すれば、本発明の圧電体素子として動作させることが可能である。本実施形態では上記圧電体素子の積層構造をインクジェット式記録ヘッドに適合させてエッチングし、さらに以下に説明する工程でインクジェット式記録ヘッドを製造した。図11では特に電気機械変換素子三個の断面構造を示しているが、実際にはインクジェット式記録ヘッドの解像度に応じて電気機械変換素子の間隔や個数を変更すればよい。

【0101】まず、各電気機械変換素子の層構造を形成後、上部電極45、強誘電体薄膜44、拡散防止層43、下部電極42及び密着層41を各加圧室10に合わせた形状になるようマスクし、その周囲をエッチングした(同図(J))。具体的には、まずスピナー法、スプレー法等の方法を用いて均一な厚さのレジスト材料を上部電極上に塗布し、マスクを電気機械変換素子の形状に形成してから露光し現像して、レジストパターンを上部電極45上に形成した。これに通常用いるイオンミリング、あるいはドライエッチング法等を適用して、上部電極45、強誘電体薄膜44、拡散防止層43、下部電極42及び密着層41をエッチングし除去し、電気機械変換素子40を整形した。

【0102】次に、電気機械変換素子40が形成された加圧室基板1の他方の面をエッチングして加圧室10を形成した(同図(J))。例えば、異方性エッチング、平行平板型反応性イオンエッチング等の活性ガスを用いた異方性エッチングを用いて、シリコン基板に対し加圧室10空間のエッチングを行った。エッチングされずに残された部分が側壁11になる。

【0103】最後に、エッチング後の加圧室基板1にノズルプレート2を接着剤で貼り合わせてインクジェット式記録ヘッドの主要部を製造した(同図(K))。貼り合わせのときに各ノズル21が加圧室10各々の空間に配置されるよう位置合せる。ノズルプレート2が貼り合わせられた加圧室基板1を筐体に取り付け、インクジェット式記録ヘッド1を完成させる。なお、ノズルプレート2を貼り合わせる代わりに、ノズルプレート2と加圧室基板1を一体的にエッチングして形成してもよい。一體的にエッチングしてノズルプレートと加圧室基板とを同時に製造した場合には貼り合わせ工程は不要である。ノズルは加圧室10に相当する位置に開口させる。

【0104】上製造方法において、密着性金属としてチタン、下部電極として白金、拡散防止金属としてイリジウム、強誘電体薄膜としてPZT-PMNを用いて電気機械変換素子を形成した。その結晶構造を図12の断面TEM(Transmission Electron Microscopy)写真の模写図に示す。同図に示すように、振動板膜と下部電極間に合金化が進んだ密着層が形成されているのが確認で

きる。また、下部電極と強誘電体薄膜の界面に拡散防止性金属結晶と密着性金属との合金層である拡散防止層が形成されているのが確認できた。

【0105】図13に密着層の組成分析図を示す。この図は、密着層のうち比較的下部電極に近い領域の組成に関するものである。同図から判るように、本実施例では熱処理前にこの位置に形成されてあった密着性金属層の組成であるチタン(矢印1)がわずかしか残っていない。その代わり下部電極を構成する金属である白金(Pt)(矢印2)と熱処理前に拡散防止性金属層を構成していた拡散防止性金属であるイリジウム(Ir)(矢印3)とが存在している。両金属が合金化していることを確認することができる。熱処理によってチタンが拡散し、下部電極の白金と拡散防止性金属層のイリジウムとが移動してきて密着層を形成しているのである。

【0106】図14に下部電極の組成分析図を示す。同図から判るように、当初より存在する白金(Pt)(矢印1)が組成の殆どを占めている。密着性金属層から拡散してきた密着性金属であるチタン(Ti)(矢印2)

の一部が残留している。

【0107】図15に拡散防止層の組成分析図を示す。同図に示すように、熱処理前に拡散防止性金属層に形成されていた拡散防止性金属であるイリジウム(Ir)(矢印1)が存在している。そして、密着性金属層から拡散してきた密着性金属であるチタン(Ti)(矢印2)が存在している。また、強誘電体薄膜から移動してきた酸素(O)(矢印3)も存在している。その組織はほとんど酸化されていないイリジウムと酸化チタンとの混合になっている。すなわち拡散防止層はチタンが強誘電体薄膜へ移動することを防止し、酸素が強誘電体薄膜から下部電極に抜け出すことを防止していることが判る。

【0108】表2に、拡散防止層と密着層の組成を変化させた場合における密着性の変化を示す。比較例は、拡散防止層に相当する層が無く、密着層がチタンで構成されているものである。

【0109】

【表2】

| 電極構成 | 下部電極厚み | 強誘電体薄膜厚み | 焼成回数 | 密着力[mN] |
|------|--------|----------|------|---------|
| 比較例  | 500 nm | 0.8 μm   | 2    | 17.8    |
| 実施例  | 500 nm | 0.8 μm   | 2    | 18.0    |
| 比較例  | 500 nm | 1.2 μm   | 4    | 14.2    |
| 実施例  | 500 nm | 1.2 μm   | 4    | 18.8    |
| 比較例  | 300 nm | 1.2 μm   | 4    | 9.8     |
| 実施例  | 300 nm | 1.2 μm   | 4    | 19.8    |

表2から判るように、本実施例による密着性が比較例に比べて高い。特に焼成回数を増して1 μm以上の強誘電体薄膜の厚みにした場合に密着性が相対的に高くなっている。したがって本実施形態の層構造は強誘電体薄膜を1 μm以上に厚膜化した場合にも有効である。

【0110】次いで下部電極の厚みを500 nmとし、

強誘電体薄膜の厚みを変えた場合の上記層構造の実施例及び比較例における電気機械変換素子の破壊電圧、圧電定数d<sub>31</sub>を表3に示す。

【0111】

【表3】

| 電極構成 | 強誘電体薄膜厚み | 破壊電圧 | 圧電d <sub>31</sub> 定数<br>at15V[pC/V] | 圧電d <sub>31</sub> 定数<br>at25V[pC/V] |
|------|----------|------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 比較例  | 0.8 μm   | 41V  | 178                                 | 161                                 |
| 実施例  | 0.8 μm   | 60V  | 196                                 | 175                                 |
| 比較例  | 1.2 μm   | 62V  | 191                                 | 170                                 |
| 実施例  | 1.2 μm   | 93V  | 240                                 | 195                                 |

表3から判るように、実施例は比較例に比べて破壊電圧及び圧電定数d<sub>31</sub>が大きい。これは本実施例の電気機械変換素子には下部電極と強誘電体薄膜との界面に低誘電率層が存在していないことに起因している。また圧電定数d<sub>31</sub>の値が測定電圧に応じて変化するのは、電気機械変換素子では印加する電界強度が大きいため、高電界になるほど圧電定数d<sub>31</sub>が小さくなる傾向を示すからである。よって電気機械変換素子の特性を向上させるためには強誘電体薄膜の厚みを大きくすることが有効である。ただし、強誘電体薄膜の厚みが大きすぎると変位効率が下がるため、好ましくない。例えば高解像度のインクジェット式記録ヘッドに適した強誘電体薄膜の厚みは1~2 μm程度と考えられる。発明の実施の形態5.

本実施形態は比較的低い温度で形成される電気機械変換素子及びその製造方法並びにそれを利用したインクジェット式記録ヘッド及びインクジェットプリンタに関する。

【0112】図1は本実施形態におけるインクジェット式記録ヘッドの電気機械変換素子部分を拡大した層構造断面図である。

【0113】電気機械変換素子80は同図に示すように、設置面を形成する酸化膜91上に、中間層92、密着層81、下部電極82、強誘電体薄膜(圧電体膜)83及び上部電極84を積層して構成されている。

【0114】中間層92は弾性を備える層であって、酸化膜91と併せて振動板膜70を構成している。中間層

92は酸化ジルコニウム、酸化タンタル、窒化シリコン又は酸化アルミニウムのうちいずれか一の化合物で形成される。ここでは、酸化ジルコニウムで形成されるものとしている。中間層92は弾性層としての機能を備える厚み（例えば、200nm乃至800nmの間）を有する。

【0115】密着層81は中間層92と下部電極82との間に双方の層と密着する金属により形成される層である。この層は、電気機械変換素子の設置面への密着を良くするための層であり、密着性を確保できる場合にはこの層を形成しなくてもよい。密着性のある金属としては、チタンやクロムなどが挙げられる。密着層81の厚みは最低限の密着性が確保できる厚み、例えば10nm以上とする。

【0116】下部電極82は第1層824と第2層825とで構成されている。第1層824と第2層825とは、後述する本実施形態の製造方法により組成の移動が生じた結果形成されるものである。

【0117】第1層824は、中間層92上に設けられる所定の金属とイリジウムとの合金からなる層である。金属としては、例えば白金が挙げられる。この合金は、白金などの金属層（822）の下に設けられたイリジウム（821）が熱で金属層に移動して合金化したものである。このため、第1層824は層全体にわたって均一な混合をしているのではなく、白金などの金属内にイリジウムの結晶が入り込んで結晶化した、やや不均一な結晶構造になっている。

【0118】第2層825は、第1層824の上に設けられ、イリジウムを含む層で形成されている。この層は、当初から設けられているイリジウムの層（823）がそのまま結晶化したものである。

【0119】第1層824と第2層825とで構成される下部電極82において、イリジウムを含む合金（例えば、密着層81から移動してきたチタンなどの金属、強誘電体薄膜83中から抜け出てきた酸素及びイリジウムとの合金）の下部電極82に占める体積比が、2/5以上かつ4/5以下になっている。

【0120】強誘電体薄膜83は、通常の圧電性セラミックスの結晶で構成された強誘電体である。例えば、チタン酸ジルコニア酸鉛（PZT）等の強誘電性圧電性材料や、これにニオブ酸、酸化ニッケル又は酸化マグネシウム等の金属酸化物を添加したもの等が好適である。強誘電体薄膜83の組成は電気機械変換素子の特性、用途等を考慮して適宜選択する。具体的には、チタン酸鉛（PbTiO<sub>3</sub>）、チタン酸ジルコニア酸鉛（Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>）、ジルコニア酸鉛（PbZrO<sub>3</sub>）、チタン酸鉛ランタン（(Pb, La)TiO<sub>3</sub>）、ジルコニア酸チタン酸鉛ランタン（(Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub>）又は、マグネシウムニオブ酸ジルコニア酸鉛（Pb(Zr, Ti)(Mg, Nb)O<sub>3</sub>）等

を用いることができる。また、チタン酸鉛やジルコニア酸鉛にニオブ（Nb）を適宜添加することで圧電特性に優れた膜を得ることができる。

【0121】強誘電体薄膜の厚みは、製造工程でクラックが発生しない程度に抑え、かつ、十分な変位特性を呈する程度に厚く形成する。

【0122】上部電極84は、下部電極82と対になる電極であり、所定の金属、例えば、白金、イリジウム等で形成される。その厚みは100nm程度にする。

（実施例）次に、図17及び図18に基づいて本発明の電気機械変換素子及びインクジェット式記録ヘッドの製造例を説明する。

【0123】まず、加圧室基板1の表面に酸化膜91を成膜した（図17（A））。この工程は、酸素或いは水蒸気を含む酸化性雰囲気中で高温処理し、二酸化珪素からなる酸化膜91を成膜する工程である。この工程には通常用いる熱酸化法の他CVD法を使用することもできる。この工程により、所定の厚さ（例えば、220μm）のシリコン単結晶基板から成る加圧室基板1に適当な膜厚（例えば、1.0μm）の酸化膜91が成膜された。

【0124】次に、酸化膜91上に中間層92を成膜した（同図（B））。中間膜の材料として、酸化ジルコニア、酸化タンタル、窒化シリコン及び酸化アルミニウムのうちいずれか一の化合物を使用した。例えば酸化ジルコニアを使用するなら、まずジルコニア層をスパッタ法又は真空蒸着法等により酸化膜91上に成膜し、それを酸素雰囲気中で高温処理して酸化ジルコニアの中間層92にする。その厚みは、例えば400nm程度が好適である。

【0125】次に、上記の工程で成膜された振動板膜70上に下部電極82を成膜した（同図（C））。本例では、電気機械変換素子80と振動板膜70との剥離を防止するためにさらに両者の間に密着性金属により密着層81を成膜した。密着性金属とはチタンやクロムのことをいう。成膜法としてはスパッタ法、真空蒸着法等を用いればよい。密着層81の膜厚は密着用の金属層として十分機能する程度の厚みにし、かつ多すぎて圧電体膜に拡散しない程度の厚みにする。その厚みは、例えば10nm以上程度あれば十分である。

【0126】下部電極を成膜する工程は、第1イリジウム層821の成膜工程、金属層822の成膜工程及び第2イリジウム層823の成膜工程から成る。

【0127】第1イリジウム層821はイリジウムをスパッタ法等で付着させることで成膜される。第1イリジウム層821の厚みは重要である。すなわちこの第1イリジウム層821の厚みは、その厚みの下部電極82全体の厚みに対する比が、1/3乃至4/5になるように設定して形成する。当該層821だけでなく金属層822や第2イリジウム層823の膜厚も影響するため、全

体として必要な下部電極82の厚みを定めてから各層の厚みを設定する。このとき、焼成前における密着層81の厚みをd<sub>0</sub>、第1イリジウム層821の厚みをd<sub>1</sub>、金

$$dT = 3.6 \times d_0 + 2.4 \times d_1 + 0.$$

という関係が満たされるように調整することが大切である。このような比率で積層する場合に本発明の目的である応力緩和が有効に行えるからである。

【0128】金属層822は、所定の導電性金属、例えば白金などをスパッタ法等で付着させることで形成される。その厚みには特に限定は無く、例えば100nm程度にする。

【0129】第2イリジウム層823は金属層822上に再びイリジウムをスパッタ法等で付着させることで成膜される。第2イリジウム層823の厚みは金属層822を通過して拡散してきたイリジウムやチタン等の金属が圧電体薄膜中に拡散するのを防止可能な程度の厚み、例えば、20nm以上にする。

【0130】なお、密着層81、第1イリジウム層821、金属層822及び第2イリジウム層823は汚染を防ぐために真空中で連続して形成することが好ましい。

【0131】次に、ゾル・ゲル法により強誘電体薄膜83を成膜した(同図(D)、(E))。まず、有機金属アルコキシド溶液からなるゾルをスピノコート等の塗布法にて下部電極82上に塗布する。次いで一定温度で一定時間乾燥させ、溶媒を蒸発させる。乾燥後、さらに大気雰囲気下において所定の高温で一定時間脱脂し、金属に配位している有機の配位子を熱分解させ、金属酸化物とする。この塗布→乾燥→脱脂の各工程を所定回数、例えば4回以上繰り返して4層以上の強誘電体薄膜前駆体を積層する。これらの乾燥と脱脂処理により、溶液中の金属アルコキシドと酢酸塩とは配位子の熱分解を経て金属-酸素-金属のネットワークを形成した(同図(D))。

【0132】続いて、750°C以下の温度で焼成し強誘電体薄膜前駆体を結晶化させた(同図(E))。この熱処理により、第1イリジウム層821のイリジウムが拡散し、第1イリジウム層821と金属層822とが、イリジウム及び白金が合金化した合金層である第1層824に変換される。

【0133】またこの熱処理により強誘電体薄膜前駆体は、アモルファス状態の前駆体からペロブスカイト結晶構造が形成され、電気機械変換作用を示す薄膜に変化する。

【0134】最後に、強誘電体薄膜83上に電子ビーム蒸着法、スパッタ法等の技術を用いて上部電極84を形成した(同図(F))。上部電極の材料は白金、イリジウム等を用いればよく、厚みは100nm程度にする。

【0135】以上の工程で電気機械変換素子の原形が完成した。この電気機械変換素子を使用箇所に適した形状にエッチングして整形し、上下電極間に電圧を印加可能

属層822の厚みをd<sub>2</sub>、第2イリジウム層823の厚みをd<sub>3</sub>及び焼成後における下部電極82全体の厚みをdTとした場合に、

$$8 \times d_2 + 2.3 \times d_3 \dots (1)$$

に製造すれば、本発明の電気機械変換素子として動作させることが可能である。以降、図11(J)～同図(L)に示す工程に従って電気機械変換素子を加圧室に対応して当該素子をエッチング処理により分離し、加圧室基板を加工すればインクジェット式記録ヘッドが完成する。

【0136】本実施形態によれば、中間層の上に電極をイリジウム層で挟み、750°C以下の温度で焼成することにより、イリジウムが拡散する過程で下部電極の残留応力が効果的に緩和され、高い圧電特性を有する電気機械変換素子及びその応用製品を提供することが可能である。発明の実施の形態6. 本実施の形態は実施形態5の製造工程において、750°Cより高い温度で焼成した場合に製造される電気機械変換素子の構造に関する。

【0137】図18に本実施形態におけるインクジェット式記録ヘッドの電気機械変換素子部分を拡大した層構造断面図を示す。

【0138】同図に示すように、電気機械変換素子90は設置面を形成する酸化膜91上に、中間層92、密着層81、下部電極85、強誘電体薄膜(圧電体膜)83及び上部電極84を積層して構成されている。

【0139】中間層92、密着層81、強誘電体薄膜83及び上部電極84については実施形態5と同様であるから詳細な説明は省略する。

【0140】下部電極85は第1層826と第2層827とで構成されている。第1層826と第2層827とは、後述する本実施形態の製造方法により組成の移動が生じた結果形成されるものである。

【0141】第1層826は、中間層92上に設けられる白金などの所定の金属からなる層である。この層は、焼成前に金属層(822)の下に設けられたイリジウム(821)が熱で金属層に拡散し通過した後の層構造である。このため第1層826は殆どが白金などの元から存在していた金属で構成されるが、通過していったイリジウムの結晶が残留している場合がある。

【0142】第2層827は、第1層826の上に設けられ、イリジウムを含む層で形成されている。この層は、当初から設けられている第2イリジウム層(823)と金属層(822)を介して移動してきた第1イリジウム層(821)のイリジウム層が分離して結晶化したものである。

【0143】第1層826と第2層827とで構成される下部電極85において、イリジウムを含む合金(例えば、密着層81から移動してきたチタンなどの金属、強誘電体薄膜83中から抜け出てきた酸素及びイリジウムとの合金)の下部電極85に占める体積比は、2/5以

上かつ4/5以下になっている。

(実施例) 次に、図19を参照して電気機械変換素子の製造例を説明する。本製造方法では、図17で説明した焼成工程が異なる。他の工程、例えば、酸化膜成膜工程(同図(A)、中間層成膜工程(同図(B))、下部電極成膜工程(同図(C))、強誘電体薄膜成膜工程(同図(D)、(E))及び上部電極成膜工程(同図(F))については、上記実施形態5と同様である。

【0144】本例の焼成工程では、750°Cより高い温度で焼成する点に特徴がある。このような比較的高温で焼成することにより、第1イリジウム層821のイリジウムが拡散し、このイリジウムが金属層822を通過して第2イリジウム層823にほぼ移動するようになる。

【0145】またこの熱処理により強誘電体薄膜前駆体は、アモルファス状態の前駆体からペロブスカイト結晶構造が形成され、電気機械変換作用を示す薄膜に変化する。

【0146】電気機械変換素子の各層構造の形成後、インクジェット式記録ヘッドを成形する工程やそれを利用したプリンタの構造については実施形態5と同様である。

【0147】本実施形態によれば、中間層の上に電極をイリジウム層で挟み、750°Cより高い温度で焼成することにより、イリジウムが拡散する過程で下部電極の残留応力が効果的に緩和され、高い圧電特性を有する圧電体素子、その応用製品を提供することが可能である。

【0148】本発明者は上記製造法により、中間層92に酸化ジルコニウム、密着層81にチタン、金属層822に白金を使用して、電気機械変換素子を幾つか製造した。実施形態5の製造法により焼成温度を700°Cとして製造した素子を実施例1とし、実施形態6の製造法により焼成温度を850°Cとして製造した素子を実施例2とする。

【0149】実施例1の電気機械変換素子において、焼成前の下部電極全体の厚みに対する第1イリジウム層の厚みの比と圧電定数 $d_{31}$ との関係を測定した結果を図20に示す。また、実施例1の電気機械変換素子において、焼成後の下部電極に占めるイリジウムを含む合金の体積比と圧電定数 $d_{31}$ との関係を測定した結果を図21に示す。

【0150】加圧室を形成し残留応力を開放される前の圧電定数はいずれも150 pC/Nであった。加圧室を形成することにより応力が緩和され、圧電定数が低下する傾向にある。この低下率が低いと優れた特性を有することになる。

【0151】図20や図22から判るように、焼成温度によらず焼成前における下部電極に対する第1イリジウム層の厚みの比が大体1/3から4/5になる範囲で良好な圧電特性を呈する電気機械変換素子が得られることができた。

【0152】図21や図23から判るように、焼成温度によらず焼成後における下部電極に占めるイリジウムを含む合金の体積比が、2/5以上かつ4/5以下になっている場合に、良好な圧電特性を呈する圧電体素子が得られることが確認できた。この体積比が4/5より大きい場合を除いているのは、この比が高すぎると下部電極が殆どイリジウムで構成されることになり、インクジェット式記録ヘッドのアクチュエータとして使用するには、硬くて脆すぎる素子になってしまうからである。

【0153】また焼成前における密着層、第1イリジウム層、金属層、第2イリジウム層の各厚みと焼成後における下部電極全体の厚みとの関係は、いずれの実施例でも(1)式の関係を満たしていることが確認できた。

【0154】尚、本発明は上記各実施形態によらず種々に変形して適応することが可能である。例えば本発明で製造した強誘電体薄膜素子はインクジェット式記録ヘッドのインク吐出駆動源のみならず、不揮発性半導体記憶装置、薄膜コンデンサ、バイロ電気検出器、センサ、表面弹性波光学導波管、光学記憶装置、空間光変調器、ダイオードレーザ用周波数二倍器等のような強誘電体装置、誘電体装置、バイロ電気装置、圧電装置、及び電気光学装置の製造に適応することができる。

【0155】

【発明の効果】本発明によれば、強誘電体薄膜素子の用途に応じて強誘電体薄膜の配向方位を制御することができる。特に、チタン層の膜厚を調整するだけで強誘電体薄膜の配向方位を制御できるので、特別な装置を必要とせず、簡易な製法で配向制御を実現できる。

【0156】また、本発明によれば強誘電体薄膜の焼成時にイリジウム単体から成る下部電極への酸素の含有を極力抑えることができ、信頼性の高い駆動特性を備えた電気機械変換素子の製造方法を提供することができる。

【0157】また、本発明によれば密着層と拡散防止層とを備えているので、従来品より下部電極の厚みを薄くしても、密着性金属が圧電体膜に入り込んで低誘電率層を形成させたり強誘電体薄膜中の酸素や鉛が下部電極から密着層へ抜け出したりすることを防止でき、圧電特性が劣化することができない。また下部電極を薄くできるので、変位特性を最適化する際に振動板膜の材質や厚さの自由度が大きくなる。さらに強誘電体薄膜が厚くても高い密着性を保持できるので、信頼性を高めることができる。

【0158】また、本発明によれば、焼成時にイリジウムが移動する過程で残留応力が緩和され、高い圧電特性を備えた電気機械変換素子及びその応用製品を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】インクジェットプリンタの構成図である。

【図2】インクジェット式記録ヘッドの分解斜視図である。

【図3】インクジェット式記録ヘッドの主要部の製造工

程断面図である。

【図4】チタンの膜厚を変化させたときのPZT膜の(111)配向と(100)配向度を示すグラフである。

【図5】チタンの膜厚を変化させたときのPZT膜の圧電定数 $d_{31}$ を示すグラフである。

【図6】電気機械変換素子の膜厚方向における各構成元素の分布を示すグラフである。

【図7】電気機械変換素子の膜厚方向における各構成元素の分布を示すグラフである。

【図8】FRAMメモリセルの製造工程断面図である。

【図9】電気機械変換素子の断面図である。

【図10】電気機械変換素子の製造工程断面図である。

【図11】インクジェット式記録ヘッドの主要部の製造工程断面図である。

【図12】実施例の電気機械変換素子の断面TEM写真模写図である。

【図13】熱処理後における密着層の組成分析図である。

【図14】熱処理後における下部電極の組成分析図である。

【図15】熱処理後における拡散防止層の組成分析図である。

【図16】電気機械変換素子の断面図である。

【図17】電気機械変換素子の製造工程断面図である。

【図18】電気機械変換素子の断面図である。

【図19】電気機械変換素子の製造工程断面図である。

【図20】700°Cで焼成した実施例における焼成前の

下部電極総膜厚に対する第1イリジウム層の膜厚と圧電定数との関係を示す測定図である。

【図21】700°Cで焼成した実施例における焼成後の下部電極に占めるイリジウムを含む合金の体積比と圧電定数との関係を示す測定図である。

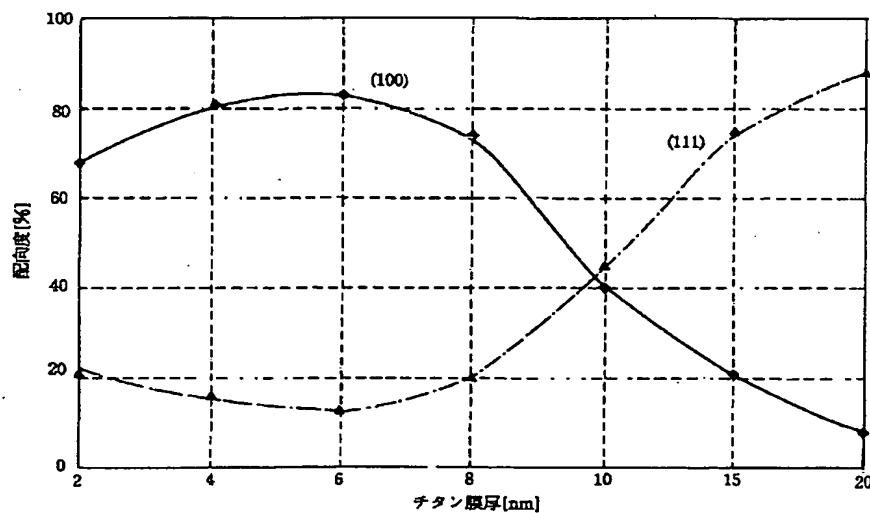
【図22】850°Cで焼成した実施例における焼成前の下部電極総膜厚に対する第1イリジウム層の膜厚と圧電定数との関係を示す測定図である。

【図23】850°Cで焼成した実施例における焼成後の下部電極に占めるイリジウムを含む合金の体積比と圧電定数との関係を示す測定図である。

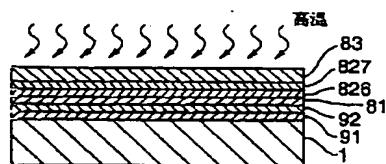
#### 【符号の説明】

1…加圧室基板、2…ノズルプレート、3…基体、4…配線基板、5…振動板膜、6…下地層、71…下部電極、8…チタン層、9…強誘電体薄膜、72…上部電極、13…電気機械変換素子、101…シリコン基板、102…LOCOS、103…ゲート電極、104…ソース領域、105…ドレイン領域、106…層間絶縁膜、107…キャパシタ、108…層間絶縁膜、109…アルミ配線、40…電気機械変換素子、41…密着層、42…下部電極、43…拡散防止層、44…強誘電体薄膜、45…上部電極、50…密着性金属層、51…第1拡散防止性金属層、52…第2拡散防止性金属層、821…第1イリジウム層、822…金属層(Pt)、823…第2イリジウム層、824…第1層(Pt-Ir)、825…第2層(Ir)、826…第1層(Pt)、827…第2層(Ir)

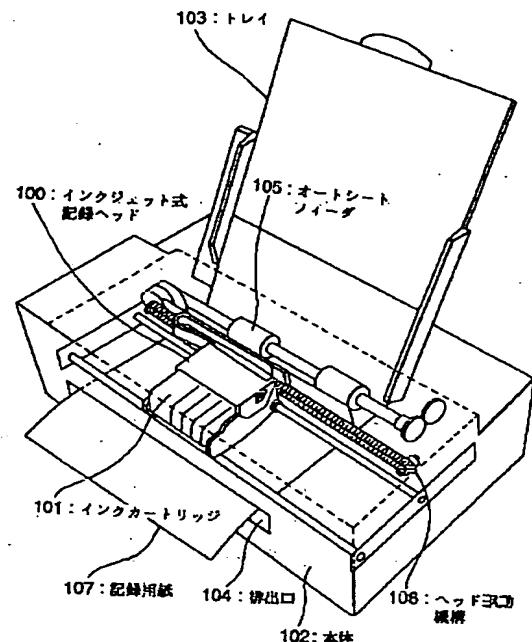
【図4】



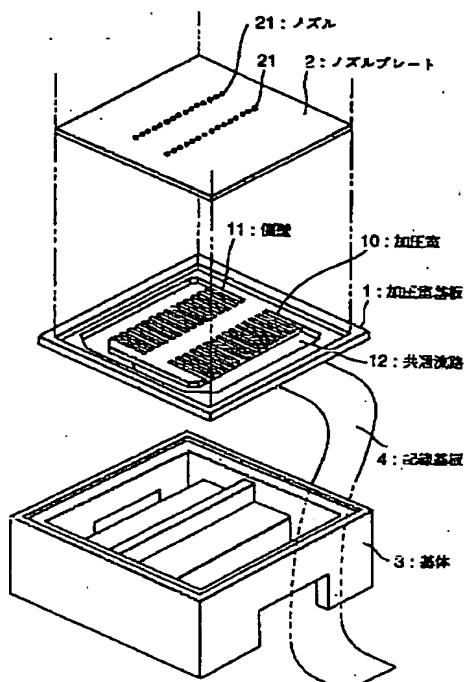
【図19】



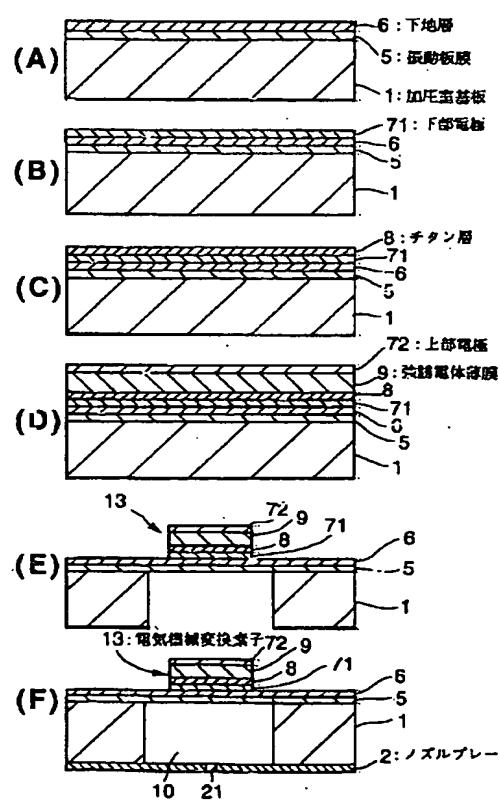
【図1】



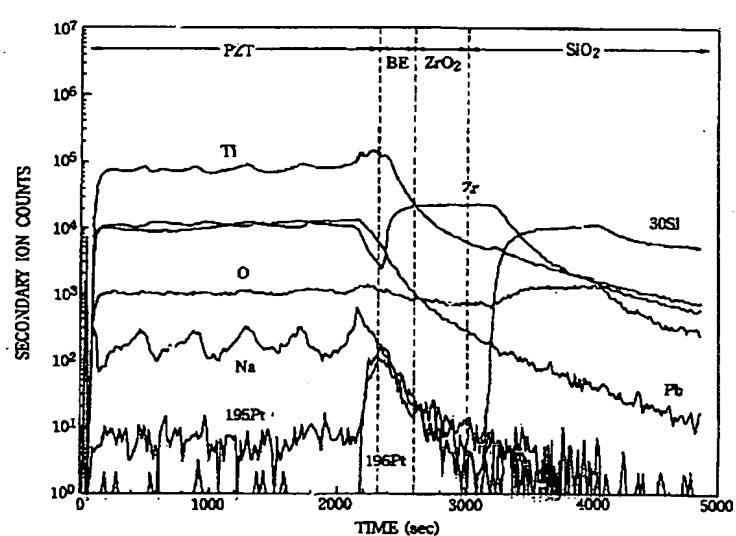
【図2】



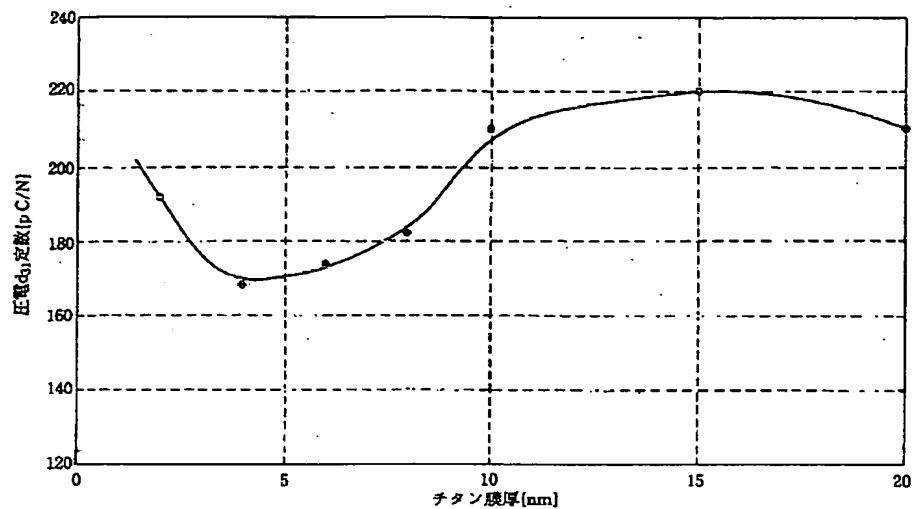
【図3】



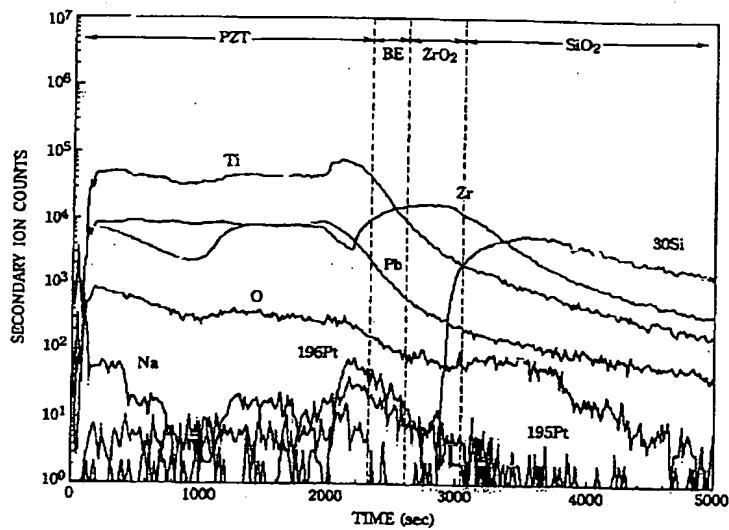
【図6】



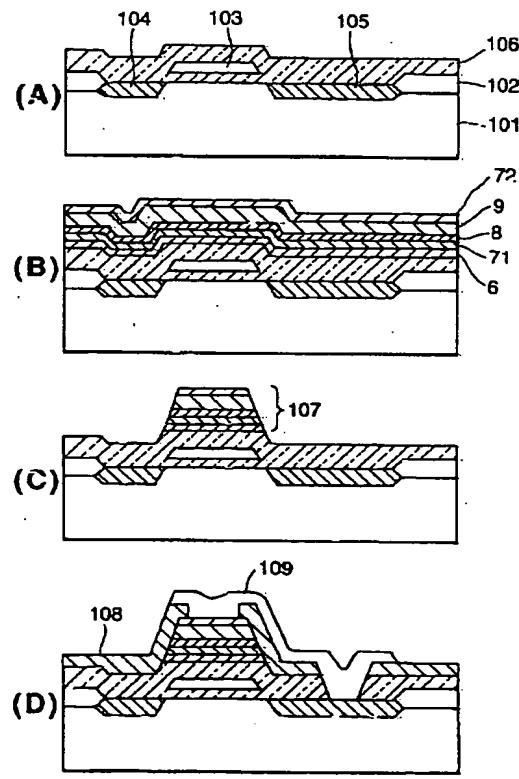
【図5】



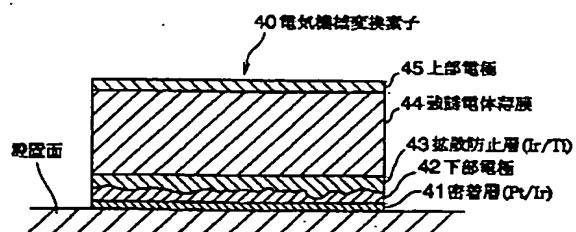
【図7】



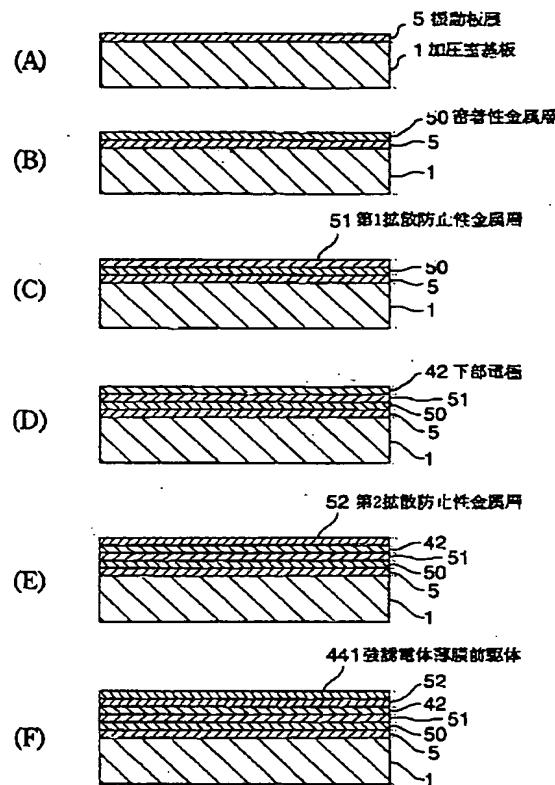
【図8】



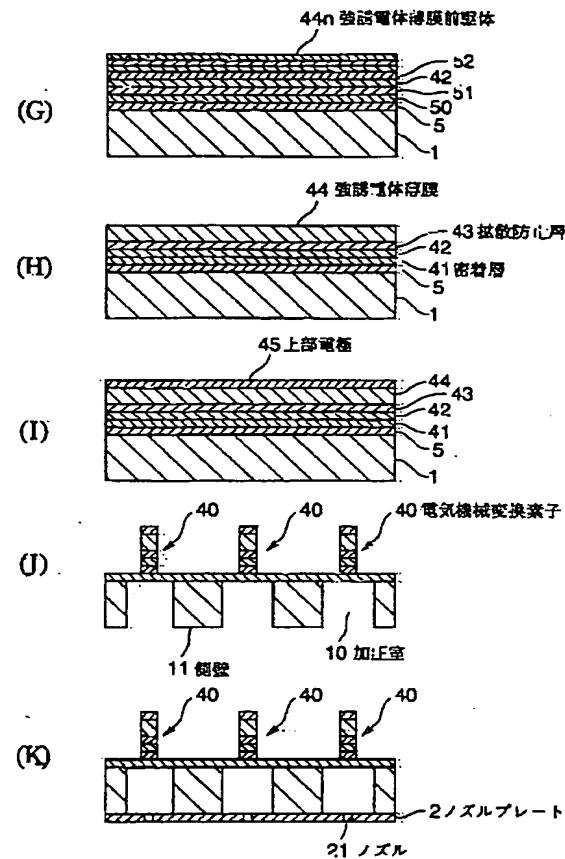
【図9】



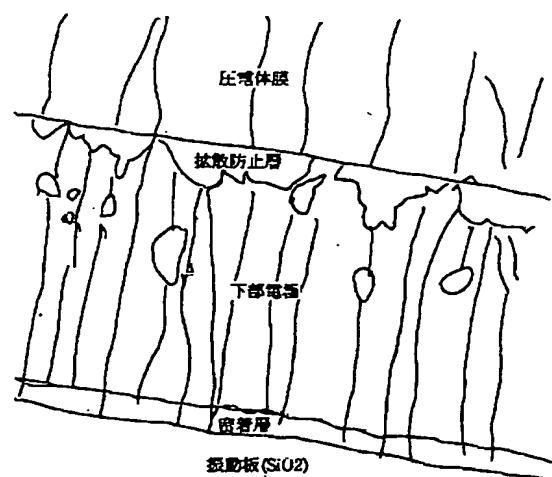
【図10】



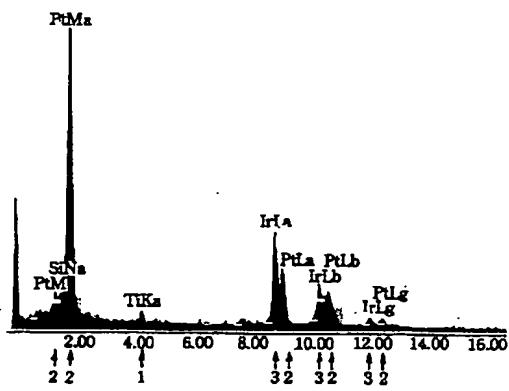
【図11】



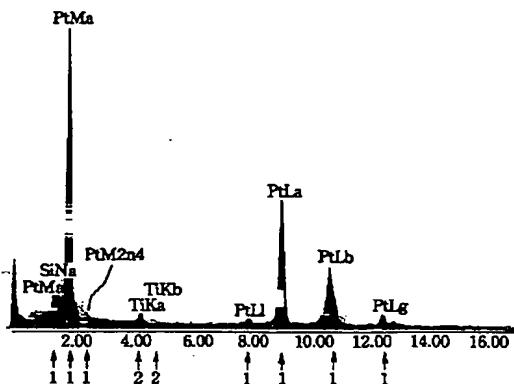
【図12】



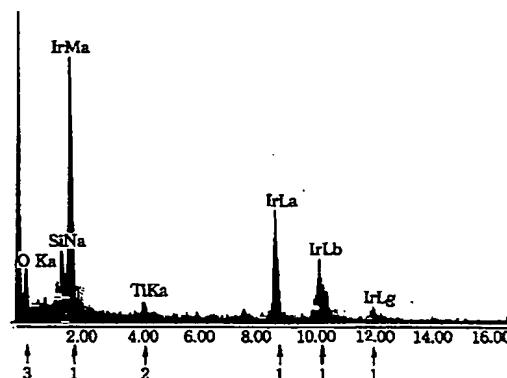
【図13】



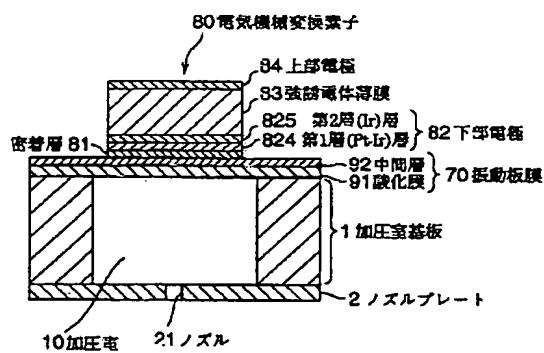
【図14】



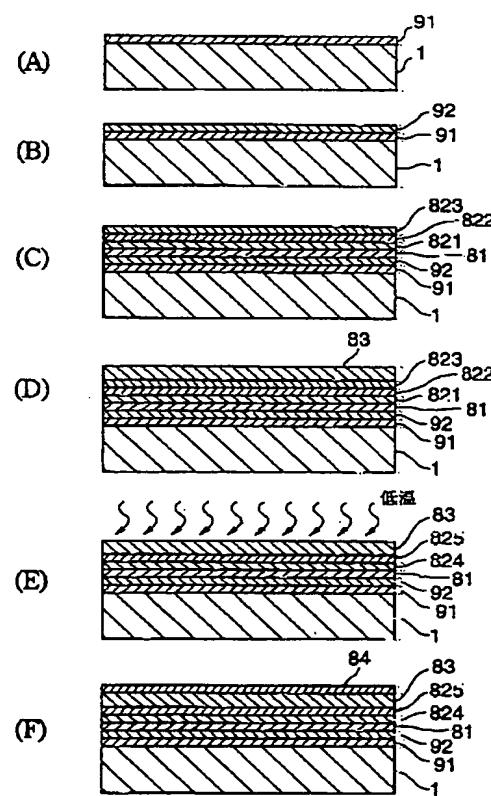
【図15】



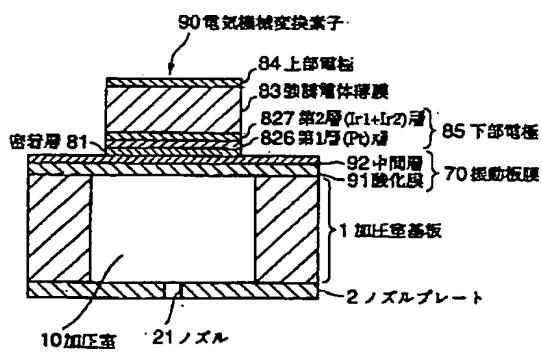
【図16】



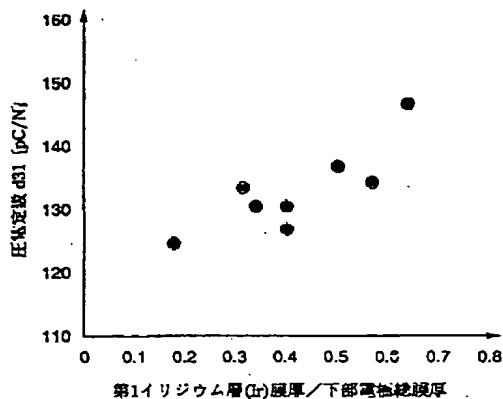
【図17】



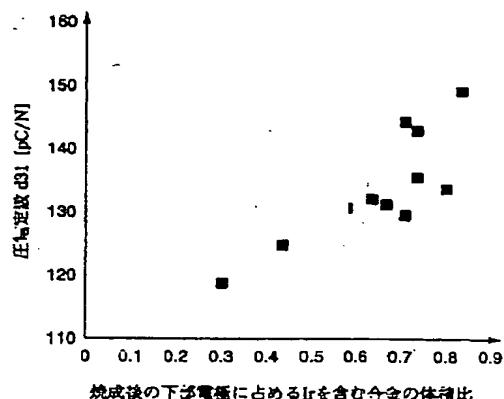
【図18】



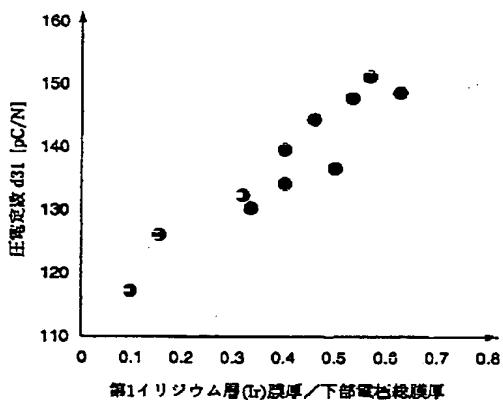
【図20】



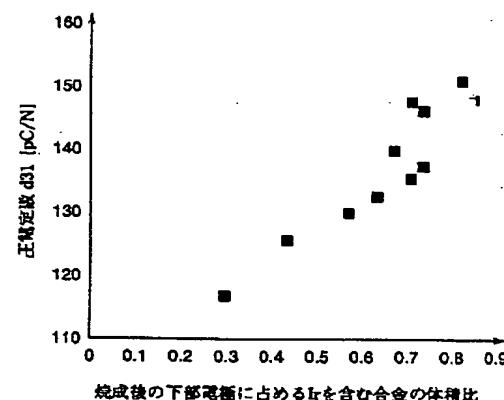
【図21】



【図22】



【図23】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. 7

H 01 L 27/10  
27/108  
21/8242  
37/02

識別記号

451

F I

H 01 L 27/10

(参考)

651

F ターム(参考) 2C057 AF52 AF65 AF93 AG16 AG44  
AP02 AP14 AP52 AP54 AP77  
BA04 BA14  
5F038 AC05 AC15 AC18 AZ10 CA11  
DF05 EZ20  
5F083 FR07 JA13 JA15 JA38 JA39  
JA43 PR04 PR21 PR23 PR34